S. GHIPS
1950

TEHNOLOGIA UNSORILOR

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

Tehnologia unsorilor

EDITURA TEHNICĂ

1950

Scanned with OKEN Scanner

Lucrare întocmită de un colectiv
Responsabil: Ing. S. Ghips

Clasificare zecimală 621.89
Tiparul: „Breiner Béla", Oradea
Format A5. Data apariţiei: Septemvrie 1950
Tiraj 3000 exemplare

Scanned with OKEN Scanner

ISTORIC

Unsorile se utilizează încă din antichitate pentru a se micșora frecarea. Cel dintâi material de uns a fost grăsimea animală, seul diverselor animale. Mai târziu s'au întrebuințat și uleiurile vegetale. Primele indicații asupra întrebuințării uleiului ca material de uns provin dela Heron cel Bătrân, sec. II d.c., însă este probabil că atât grăsimile cât și uleiurile erau întrebuințate cu mult înainte la ungerea mecanismelor.

Deoarece valoarea unei unsori pe atunci era în funcție de consum și de economia în lucru, iar metodele de comparație ale valorii efective din punctul de vedere al gradului de scădere al frecării încă nu existau, unsorile plastice erau socotite ca cele mai bune. Proprietatea lor de rezistență maximă la deplasare le apăra de riscul de a fi stoarse dintre suprafețele în frecare și golurile din mecanismele unde se găseau.

Se știe de asemenea că timp de secole petrolul exista fără ca omenirea să cunoască întrebuințările ce ar putea să i se dea.

Incă la începutul secolului trecut, petrolul era privit ca un lichid lipsit de orice interes și care putea fi întrebuințat cel mult la unsul osiilor dela căruțe.

Dimitrie Cantemir amintește în „Descriptio Moldaviae", lucrare din 1716, că lângă Moinești, pe malurile Tazlăului Sărat, izvorește o rășină minerală folosită de localnici pentru uns osiile la căruță. Inainte de 1850, țițeiul și derivatele sale nu găseau întrebuințări decât la unsul carelor sau uneori ca medicament. Folosind numai la scopuri atât de restrânse, industria petrolieră nu putea lua, bine înțeles, un avânt prea mare. Prelucrarea țițeiului se reducea la aprinderea lui în gropi, astfel încât produsele

mai uşoare să poată arde. Când această operaţiune era socotită că a durat destul, focul se stingea prin acoperire cu crengi verzi, iar reziduul se vindea apoi ca unsoare.

In Evul Mediu şi Epoca Modernă, când tehnica era foarte puţin desvoltată, unsorile au fost foarte puţin căutate. Se făceau în mod empiric numai unsori pentru căruţe.

Până la descoperirea şi întrebuinţarea din ce în ce mai completă a maşinilor cu abur, unsorile erau socotite ca o problemă cu totul secundară şi singurele materiale întrebuinţate erau seul, slănina, untura de porc, uleiul de rapiţă, de măsline. Cu progresele tehnicii în domeniul căii ferate a început a se face simţită nevoia unui material de ungere adecvat fiecărei maşini sau mecanism. De asemenea preţul materialelor de uns a început să prezinte importanţă faţă de cantităţile din ce în ce mai mari care se întrebuinţau. Calitatea unsorii a devenit o problemă importantă, când s'a observat de exemplu, că un material neadecvat provoacă deteriorarea lagărelor la vagoanele de cale ferată.

Unsorile consistente au început să se fabrice prin 1860. Primele produse erau nişte amestecuri de uleiuri minerale cu săpun de sodiu, potasiu sau calciu, care serveau la ungerea căruţelor. In această perioadă se fac încercări de a se mări în mod artificial densitatea uleiurilor vegetale. Pentru aceasta se făcea o saponificare parţială cu soluţii alcaline şi se formau mase dense care serveau ca material de uns. In acest fel, de exemplu, se preparau unsorile pentru ungerea bucşelor la vagoanele de cale ferată, puse în circulaţie pe la mijlocul veacului trecut în Europa răsăriteană. Această unsoare este prototipul unsorii de vagoane care se mai foloseşte şi azi la multe direcţii de cale ferată din Europa. Mai târziu, unsorile au început să fie preparate în cazane deschise cu foc direct, din răşini sau grăsimi şi uleiuri minerale, saponificarea făcându-se cu lapte de var. In aceste unsori se adăugau ca umplutură prafuri minerale ca: talc, creţă, grafit, etc. Aceste produse nu erau analizate şi se comercializau fără vreo prealabilă apreciere tehnică. Bine înţeles că reţetele de fabricaţie erau ţinute în secret. Desvoltarea chimiei a dus la o

Scanned with OKEN Scanner

înlăturare parţială a empirismului în acest domeniu. Inlăturarea este parţială deoarece şi acum se lucrează, în ţările capitaliste, după reţete empirice ţinute în secret de fabricanţi.

Unsorile moderne se deosebesc de cele vechi prin aceea că partea nesaponificată a uleiului vegetal este înlocuită prin uleiu mineral. Cu desvoltarea industriei petroliere între anii 1860 ··· 1870, uleiurile minerale, mult mai ieftine, au început să înlocuiască pe cele vegetale şi grăsimile animale. Datorită ieftinităţii lor şi marii stabilităţi chimice, uleiurile minerale s'au dovedit mult mai economice, nu numai faţă de uleiurile vegetale obişnuite, dar adeseori şi faţă de unsorile consistente, atât naturale cât şi artificiale. Rolul relativ al unsorilor plastice a scăzut cu atât mai mult cu cât în anul 1890 s'a desvoltat teoria hidrodinamică a unsorilor şi proprietatea de frecare interioară a lubrifianţilor a fost socotită drept însuşirea de bază a acestor materiale, determinând eficacitatea lor. Astăzi, în urma constatării că teoria hidrodinamică nu se aplică în multe cazuri, se dă din nou o atenţie crescândă unsorilor consistente.

Uriaşa desvoltare a tehnicii, numărul crescând al automobilelor, avioanelor, a făcut ca să se acorde acestei probleme o importanţă din ce în ce mai mare. Această atenţie se datoreşte şi faptului că în ultimele decenii fenomenele frecării şi ungerii au fost studiate cu deosebire, creându-se o disciplină aparte, o teorie a ungerii.

Tendinţa de a cunoaşte mai bine unsorile a dus la început la multe încercări, unele îndreptate în direcţii ce s'au dovedit greşite, atât în privinţa calităţii materialului de uns cât şi a metodelor de cercetare.

De abia când cunoştinţele ştiinţifice asupra fenomenelor frecării la diversele piese de maşini au început să se desvolte, s'a ajuns şi în domeniul ungerii la rezultate mai bine controlate. Au fost introduse metode de analiză şi de control, au apărut o serie de brevete pentru îmbunătăţirea aderenţei şi stabilităţii

Scanned with OKEN Scanner

materialelor de uns, pentru mărirea rezistenței lor la temperaturi coborîte și înalte, la presiuni și turații mari, etc.

Aceste cercetări continuă și azi și se caută mereu îmbunătățirea calităților unsorilor consistente pentru presiuni și temperaturi extreme, adaptarea lor la mașinile moderne, precum și cunoașterea cât mai adâncă a structurii unsorilor, a fenomenelor de ungere și a stabilirii de raporturi matematice între proprietățile măsurabile ale acestor unsori și însușirile lor de ungere.

In ultimile decenii a fost creat în Uniunea Sovietică un Institut Central pentru studierea fabricării și aplicării unsorilor consistente și a lubrifianților în general (T. IATIM). Acest institut, precum și laboratorul unsorilor consistente al Institutului Petrolier din Moscova „Gubkin", au dat un mare impuls cercetării științifice a fenomenelor frecării și ungerii, a structurii unsorilor și a proprietăților lor fizice și mecanice.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL I

GENERALITĂȚI

Unsorile constitue un material auxiliar necesar oricărei mașini care execută un lucru mecanic și la care nu se poate adapta un mecanism care să permită utilizarea unui uleiu lichid. Începând dela simpla roată de car, până la palierele unui Diesel, motor de avion, laminor, etc., acolo unde există o alunecare între două suprafețe din care rezultă o mișcare de rotație sau translație, trebue ca aceste două suprafețe să fie separate printr'un film de unsoare. Pentru buna înțelegere a acestor utilizări ale unsorilor, vom studia mai departe efectele frecării și îmbunătățirea lor. Filmul de unsoare, interpus între cele două suprafețe, micșorează frecarea. Dacă uleiul sau unsoarea ar lipsi, frecarea s'ar transforma în căldură, palierele s'ar topi și mașina ar fi în curând scoasă din uz.

Câte odată însă, frecarea este un rău necesar. Fără ea am fi puși uneori în mare încurcătură. Astfel nu am putea merge, dacă frecarea între piciorul nostru și pământ nu ne-ar permite să ne sprijinim pe un picior, în timp ce mutăm pe celălalt. Nu am putea lega un pachet, deoarece fără frecare nodul nu ar ține. Vehiculele nu ar putea să înainteze, dacă frecarea nu ar permite roților să se prindă de pământ. Niciun cuiu nu ar putea uni două bucăți de lemn în lipsa frecării. De asemenea o curea se freacă de șaibă și prin aceasta ea o antrenează în mișcare. Iată câteva aspecte ale frecării din care rezultă necesitatea acestui fenomen.

In cazurile care ne interesează mai ales pe noi, adică în funcționarea mașinilor de tot felul, frecarea este o piedecă pentru bunul mers al mașinilor și deci ea trebue redusă la minimum.

La toate părțile în mișcare ale mașinilor, cum ar fi angrenaje, paliere, pistoane, apare frecarea. Dacă se ține seama de toate forțele de frecare ce apar și de cursa de deplasare a părților ce se freacă, se obține lucrul mecanic de frecare total, care este reprezentat practic printr'o parte a consumului de energie necesar mersului în gol al mașinii. Această frecare reprezintă 15···30% din capacitatea mașinii și dacă, plecând dela lucrul de frecare al unei mașini, luăm în considerație lucrul mecanic de frecare la instalația totală a unei fabrici, cu numeroasele sale paliere dela motoare și mașini, putem socoti că acest lucru de frecare se ridică până la 40% din lucrul total. La o proastă

Scanned with OKEN Scanner

ungere a mașinii, pierderea de energie prin frecare poate greva simțitor costul fabricației sau transportului, pe când o ungere atentă cu materialul de uns adecvat, micșorează apreciabil consumul inutil de energie și deci și costul corespunzător.

Materialele de uns sunt produse lichide, semifluide sau semisolide, care au proprietatea de a micșora frecarea atunci când formează un film între două suprafețe solide în mișcare.

Materialele de uns mai intervin însă favorabil și în alte fenomene, pe lângă acela al micșorării frecării. Ele pot fi anticorozive, pot proteja o suprafață metalică, pot contribui la adeziunea curelelor sau cablurilor, pot servi ca materiale de întreținere, etc. Ungerea se face cu uleiuri sau cu unsori consistente.

Uleiurile sunt produse lichide sau amestecuri de produse lichide cu proprietăți de onctuozitate și aderență care le fac adecvate ungerii.

Unsorile consistente sunt produse semifluide sau plastice. Ele sunt dispersiuni ale unui component solid în uleiuri minerale și sunt caracterizate printr'o structură coloidală specială. Atât prin proprietățile unora dintre componenți, cât și prin însăși structura lor, unsorile consistente au proprietăți de aderență și onctuozitate care le fac adecvate ungerii.

In acest manual ne vom ocupa de materialele de uns care se pot încadra, fie prin proprietățile lor, fie prin structura lor, în clasa unsorilor consistente.

Clasificarea unsorilor consistente după sfera lor de întrebuințare

Unsorile de același tip după structura lor coloidală, pot fi întrebuințate pentru diferite scopuri; tot astfel pentru unul și același scop se pot întrebuința unsori diferite prin structura lor coloidală. Cu toate că menirea lubrifianților este de a micșora frecarea și a apăra de uzură mașinile și mecanismele, totuși o mare parte din aceste materiale se folosesc și pentru alte scopuri.

După sfera lor de întrebuințare, unsorile consistente se împart în următoarele clase mari:

1. Unsori antifricționale (scopul lor principal este micșorarea frecării și apărarea de uzură a mașinilor și mecanismelor).

2. Unsori de protecție (scopul principal este apărarea suprafețelor unse, de coroziune).

3. Unsori de fricțiune (scopul principal este mărirea frecării, de ex. pentru mărirea adeziunii curelelor pe șaibe de transmisie, a cablurilor pe role, pentru evitarea alunecării, etc.).

Scanned with OKEN Scanner

4. Unsori de dispersiune (scopul principal este uşurarea la prelucrarea suprafeţelor în frecare, la tragerea ţevilor, la tăierea metalelor).

5. Unsori de îngroşare sau de etanşare (scopul principal este producerea unui sistem ermetic de etanşare în îmbinările filetaţiei, etc.).

6. Unsori diverse.

Multe unsori pot fi în acelaşi timp utilizate pentru mai multe scopuri diferite. Astfel unsorile destinate micşorării frecării trebue în acelaşi timp să apere suprafeţele de coroziune. Unsorile care trebue să producă o închidere etanşă în centrele de frecare, micşorează în acelaşi timp frecarea în aceste centre.

In clasa unsorilor antifricţionale intră majoritatea unsorilor consistente. Clasa unsorilor de protecţie este a doua ca importanţă. In cadrul unsorilor de dispersiune intră pastele şi uleiurile folosite la tăierea sau găurirea metalelor. Unsorile de fricţiune şi îngroşare (etanşare) se prepară şi se întrebuinţează în cantităţi mici.

Vom începe deci printr'o descriere rapidă a materialelor de ungere după clasificarea de mai sus, urmând a desvolta apoi fiecare grup care interesează acest manual.

1. Unsori antifricţionale

Uleiuri vegetale. După cum am amintit mai sus, ele au fost întrebuinţate din antichitate pentru ungerea mecanismelor fine. Astăzi se întrebuinţează ca materii prime la fabricarea unsorilor consistente şi a altor unsori, sau la amestecuri cu uleiuri minerale. Rar, în cazuri speciale, ele se mai întrebuinţează şi astăzi singure ca material de uns.

Cele mai utilizate uleiuri vegetale sunt uleiul de floarea soarelui, de rapiţă, bumbac, ricin, palm, soia, arachide. Aceste uleiuri sunt foarte bune materiale de uns în ce priveşte adezivitatea şi onctuozitatea. Prezintă însă desavantajul de a fi scumpe şi mai ales acela de a râncezi. Aceste desavantaje dispar când sunt întrebuinţate în amestec cu uleiurile minerale.

Grăsimi şi uleiuri animale. Au fost de asemenea întrebuinţate din antichitate şi până la apariţia unsorilor consistente, ca material de uns la mecanismele mai complicate şi ca unsori de întreţinere.

Astăzi se întrebuinţează şi ele ca materie primă la fabricarea unsorilor consistente, împreună cu uleiuri minerale. Totuşi,

Scanned with OKEN Scanner

în unele cazuri speciale, se mai întrebuințează și astăzi uleiu de oase singur, pentru ungerea mecanismelor foarte fine. Uleiul de oase are o cifră de aciditate liberă foarte mică și o onctuozitate deosebită. Are desavantajul că se obține în cantități mici și are un preț ridicat. De cele mai multe ori se întrebuințează în amestec cu uleiuri minerale.

Uleiurile minerale au început a se întrebuința ca materiale de uns prin 1860 · · · 1870. Inainte se întrebuința păcura parafinoasă ca material pentru uns căruțele. Astăzi se mai întrebuințează un amestec de păcură asfaltoasă și parafinoasă emulsionat cu un săpun naftenic sau un săpun cu acizi grași, pentru a se obține unsoare de căruță. Uleiurile minerale au fost întrebuințate la început de către căile ferate, apoi au început să fie utilizate ca materie primă în unsori și au înlocuit treptat uleiurile vegetale.

In rândurile tehnicienilor domnește și astăzi părerea că uleiurile vegetale și animale de aceeași viscozitate cu un uleiu mineral, îl depășesc pe acesta în ce privește adezivitatea și puterea de ungere. Totuși, datorită marii lor stabilități chimice, abundenței și prețului mai redus, uleiurile minerale s'au impus în cele din urmă și sunt astăzi întrebuințate fie singure, fie cu un anumit procent de săpun, sub formă de unsori consistente. Sau, așa cum am arătat mai sus, se pot amesteca cu un mic procent de uleiuri vegetale pentru a da așa numitele uleiuri mixte (compoundate).

Uleiurile minerale au fost studiate amănunțit și proprietățile lor fizice și chimice sunt în cea mai mare parte bine cunoscute. Ele sunt clasate și întrebuințarea lor este sistematizată pe baza determinării constantelor lor fizice și chimice. Fiecare tip de mașină cere un anumit fel de uleiu care corespunde cel mai bine minimului de frecare și de pierdere de energie.

Uleiurile minerale se întrebuințează la toate mașinile a căror construcție permite întrebuințarea unui lubrifiant lichid. Atunci când construcția mașinii sau pericolul de a murdări prin stropire materialul impune utilizarea unui produs de uns plastic, se întrebuințează unsorile consistente.

Unsorile consistente sunt dispersiuni coloidale de săpunuri (alcaline, alcalino-pământoase sau a metalelor ușoare și grele) într'un uleiu mineral. Consistența acestor dispersiuni coloidale variază dela semifluiditate până la un material aproape solid, după nevoia părții de mașină la care sunt întrebuințate.

Fabricația unsorilor este complet diferită de aceea a uleiurilor minerale. Procesul de fabricație constă în obținerea unui

Scanned with OKEN Scanner

sistem coloidal, cu proprietăţi fizico-chimice şi mecanice bine definite. Din aceleaşi materii prime, variind puţin procesul tehnologic, se obţin unsori foarte diferite între ele.

Această fabricaţie cere foarte multă atenţie şi meticulozitate. De aceea, pe vremea când empirismul domnea în materie de unsori, această fabricaţie era socotită, ca şi aceea a săpunului, o „artă" dependentă de talentul meşterului. Astăzi, când aproape toate fenomenele fizico-chimice ce se petrec în cursul fabricării unsorii sunt cunoscute, această ramură a devenit o „ştiinţă", a cărei aplicare practică cere numai asimilarea tuturor cunoştinţelor şi întrebuinţarea lor cu multă conştiinciozitate.

Condiţiunile generale care se cer unsorilor sunt următoarele:

a) să fie ieftine;

b) să fie omogene şi constante, adică acelaşi tip de unsoare să aibă aceeaşi compoziţie şi să-şi păstreze un timp proprietăţile;

c) să nu acţioneze chimic sau fizic asupra suprafeţelor metalice ale locurilor de ungere;

d) consistenţa să nu varieze în raport cu variaţia temperaturilor normale de lucru în domeniul pentru care ele sunt preparate. Consistenţa unsorilor trebue să se menţină între anumite limite de temperatură de lucru şi să nu se lichefieze sau să se întărească la mici variaţii de temperatură.

Inafară de unsorile consistente propriu zise, pe bază de dispersiuni coloidale de săpun în uleiu, unii autori enumeră printre unsori consistente şi sistemul obţinut prin îngroşarea uleiului mineral cu hidrocarburi solide (cerezină, parafină). O serie de cercetări efectuate în ultima vreme arată că, deşi acest sistem dă simple amestecuri mecanice, acestea ar avea unele proprietăţi ale structurilor coloidale.

Unsorile consistente conţin o gamă întreagă de produse, fiecare potrivit pentru un anumit tip de maşină sau mecanism. Această variaţie este în funcţie de temperatura la care funcţionează maşina, de turaţia părţilor în frecare şi de sarcina ce suportă aceste părţi.

Ţinând seama de consideraţiile de mai sus, unsorile consistente antifricţionale se pot clasifica după următoarele criterii:

1. După materia primă din care sunt fabricate:
   a) unsori din grăsimi;
   b) unsori din produse rezultate din distilarea cărbunelui, a ţiţeiului, a colofoniului;
   c) din produse minerale, ca talc, grafit.

Scanned with OKEN Scanner

2. După natura fizică:
   a) unsori lichide;
   b) unsori plastice.
3. După utilizări:
   a) unsori pentru căruțe;
   b) unsori pentru staufere (ungătoare);
   c) unsori pentru rulmenți, pentru automobile, pentru laminoare, etc.
4. După compoziția chimică:
   a) unsori preparate pe bază de săpunuri hidrofile dispersate într'un uleiu mineral (săpunuri de sodiu sau de potasiu);
   b) unsori preparate pe bază de săpunuri hidrofobe dispersate într'un uleiu mineral (săpun de calciu, de bariu, de aluminiu, zinc, magneziu, plumb);
   c) unsori formate din amestecuri de uleiu mineral cu hidrocarburi solide.

La capitolul VII (Fabricația) noi vom clasa unsorile consistente antifricționale ca la punctul 4, adică după compoziția lor chimică.

2. Unsori de protecție

Sunt materiale de uns menite să protejeze o suprafață metalică contra influenței distrugătoare a atmosferei sau a mediului înconjurător (turbine cu aburi). Ele trebue să fie neutre și să reziste la râncezire sau oxidare.

Unsori de conservare. Tot ca unsori de protecție sau de conservare putem socoti și materialele cu care se ung pieile brute, tăbăcite sau finite, pentru a le feri de uscare, crăpare, etc., cum sunt unsorile de harnașament, de bocanci, etc.

Compoziția acestor unsori reprezintă de asemenea o dispersiune coloidală de săpun în uleiu mineral sau un amestec de uleiuri minerale cu hidrocarburi solide sau cu grăsimi animale sau vegetale, sau un amestec din toate aceste materiale.

Unsori pentru copite. Sunt unsori menite să apere copitele cailor de umezeală. Se produc ca amestecuri de grăsimi naturale cu uleiuri minerale, cerezină, parafină și gudroane dela distilarea lemnului. Grăsimile sunt parțial saponificate.

Unsori de întreținere pentru mobile, parchete, linoleum. Au ca scop conservarea lemnului, a linoleumului, etc. Trebue de asemenea să dea lustru la frecare, din care cauză conțin de obiceiu ceruri tari.

Scanned with OKEN Scanner

3. Unsori fricționale

Unsorile fricționale care măresc frecarea sunt materiale destinate să împiedice alunecarea, să mărească adezivitatea. In această categorie intră unsorile de curele și de cabluri.

Această unsoare trebue să împiedice alunecarea curelelor sau cablurilor pe șaibe și în acelaşi timp să protejeze cureaua, în special cea de piele, contra agenților atmosferici. Pentru aceste unsori se întrebuințează grăsimi și uleiuri minerale, ceruri, cerezine, în general sub formă de amestecuri, câte odată saponificate, la care se adaugă un material ce mărește adezivitatea ca bitum, uleiu de in și rășini naturale.

4. Unsori de dispersiune

Unsori de răcire. Acestea se întrebuințează pentru călirea oțelului. Oțelul înfierbântat la roșu se scufundă repede într'o baie de răcire. Apa fiind un element de răcire prea violent, se întrebuințează în acest scop grăsimi, uleiuri minerale sau emulsii de săpun cu uleiuri minerale. In această categorie intră și uleiurile de găurit, tras și tăiat metale ca mijloc de răcire și ca lubrifiant. Se întrebuințează după nevoi un material de uns solubil în apă, pe bază de emulsie coloidală de săpun de sodiu cu uleiu mineral, sau insolubil, pe bază de amestec de grăsime nesaponificată cu un uleiu mineral. Ca uleiu de găurit se poate utiliza uleiul de ricin sulfonat, neutralizat cu multă atenție, precum și alte amestecuri.

Tot în această clasă intră și unsorile destinate suprafețelor defecte. Acestea se utilizează în centrele accidentate ale frecării, cu scopul de a permite continuarea lucrului un timp fără a schimba piesele; de ex. unsoarea utilizată la o bucșă avariată a unui ax la o roată de vagon, când este nevoie de a-l duce la atelier pentru reparare.

5. Unsorile de îngroșare și etanșeizare

Unsori pentru pres-etupă, robinete diverse, etc., sunt unsori care trebue să îndeplinească de multe ori condițiuni speciale de insolubilitate. Ele conțin uneori adausuri de ceruri.

6. Unsori diverse

Unsori pentru cabluri și roți dințate protejează cablurile și roțile dințate. Sunt în general amestecuri de grăsimi și uleiuri, cu adausuri minerale. Au o consistență solidă, se aplică la cald și se lasă să se întărească pe obiectul ce trebue să-l protejeze.

Scanned with OKEN Scanner

Vaselinele naturale și artificiale sunt produse obținute din țiței în industria petrolieră și anexele ei. Ele servesc ca materiale de uns și de protecție atât pentru metale, în industria de armament, în industria fierăriei cât și pentru industria cosmetică și farmaceutică.

Unsori bune conducătoare de electricitate conțin materiale bune conducătoare de electricitate, ca de exemplu grafitul. Se întrebuințează pentru contacte la tramvaie și colectoare la dinamo-uri.

Unsori de saturație au menirea să împiedice spumarea la fierberea siropului de sfeclă în industria zahărului. Sunt fabricate de bază de uleiuri minerale cu săpunuri.

In unele cazuri speciale se mai întrebuințează la ungere și substante de cu totul altă natură decât uleiurile și unsorile consistente de ex. glicerină, bioxid de sulf, acid sulfuric, etc.

Domeniul de întrebuințare al unsorilor consistente antifricționale este vast, neexistând nicio instalație mecanică fără elemente de mașini unse cu unsori consistente. In general unsorile antifricționale se folosesc în următoarele cazuri:

a) la rulmenți cu bile și role;
b) la paliere la care ungerea cu uleiu nu s'ar putea face curat, fără pierderi (paliere greu accesibile);
c) la roți dințate, mici, deschise;
d) la palierele mașinilor de lucru simple, care nu sunt etanșe și ar avea pierderi permanente de uleiu;
e) la paliere de turații mult prea reduse (între suprafețele glisante nu s'ar putea forma pana de uleiu);
f) la palierele mașinilor care lucrează în praf (cariere, ciment, etc.);
g) la paliere care lucrează la presiuni foarte mari (valțuri, laminoare);
h) la paliere cu temperaturi ridicate, de ex. paliere încălzite cu aburi ale mașinilor de hârtie, calandre, industrii textile, etc.

Intrebuințarea unsorilor consistente este determinată prin însăși felul dispozitivelor de ungere. Astfel problema alegerii între uleiu mineral și unsoare consistentă se soluționează din capul locului de către constructorul mașinii, care, cunoscând mai bine ca oricine modul ei de funcționare stabilește în chip neîndoelnic necesitatea de a întrebuința unsori consistente la anumite locuri.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

NOȚIUNI GENERALE DESPRE PALIERE

Mașinile devenind din ce în ce mai rapide și mai puternice, părțile de mașini care transmit mișcarea au fost studiate în ultimele decenii cu multă grijă. Aceste părți de mașini sunt acelea în care se desvoltă frecarea și care trebue unse cu atenție.

Fusurile (pivoții) de susținere se împart în fusuri cu guler și fusuri frontale. Fusurile cu guler au punctul de susținere în mijlocul arborelui, fusurile frontale la capătul arborelui.

Arborii servesc în principal la transmiterea unui moment de torsiune la distanță mai mare, iar *axele (osiile)* mai ales la susținerea părților de mașini. Se mai cunosc și fusuri sferice, care se întrebuințează acolo unde nu se poate menține poziția exactă a unui arbore. Fusurile de susținere (pivot) și pivoții cilindrici servesc în palierele de susținere și palierele de pivot (crapodin). Fusurile canelate servesc acolo unde intervin presiuni mari, cu direcții de apăsare schimbătoare. Se întrebuințează de obiceiu mai multe caneluri, care pot prelua mai bine presiunea. Arborii flexibili sunt arbori cu articulații, la care rotația se transmite prin bile. Se mai cunosc și arborii cotiți.

Cuplajele servesc la cuplarea arborilor și axelor, de asemenea a butucului cu arborele în loc de o legătură cu pană (clavetaj). Există cuplaje cu mașon și cuplaj cu cusinet, cuplaj cu frecare, cuplaj cu platouri, cuplaj cu cuie (buloane), cuplaj cu ghiare și altele.

Palierele servesc la susținerea pieselor de mașini în mișcare și preiau forțele care vin dela acestea, transmițându-le cadrului mașinii, respectiv suportului. După felul cum se transmite mișcarea, se pot deosebi două construcții de paliere:

1. paliere de alunecare, în care suprafețele purtătoare a celor două părți sunt în contact direct (palier de susținere. palier cu caneluri, palier cu pieptene);
2. paliere de rostogolire sau rulante, în care suprafețele purtătoare alunecă pe piese intermediare (palier cu bile sau cu rulouri);

Scanned with OKEN Scanner

La ambele aceste feluri de paliere, acelea care sunt de susţinere, preiau forţele vertical pe ax, iar cele care sunt paliere de presiune (palier cu caneluri sau de pivot) le preiau în direcţia axului.

1. Paliere de alunecare

Forma palierelor de alunecare este condiţionată de forma fusului.

Când fusul este cilindric, cea mai simplă formă de palier este o cavitate în materialul plin şi se numeşte palier închis. Astfel de paliere se întâlnesc de exemplu la o maşină de găurit de mână sau la tijele (fig. 1 şi 2) de cârmă ale maşinilor cu va-

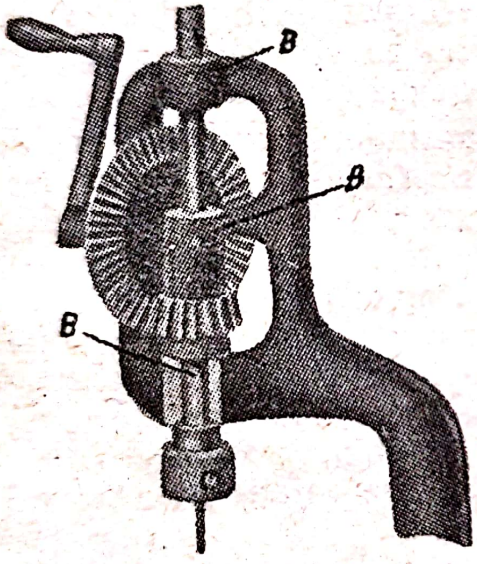


Fig. 1.

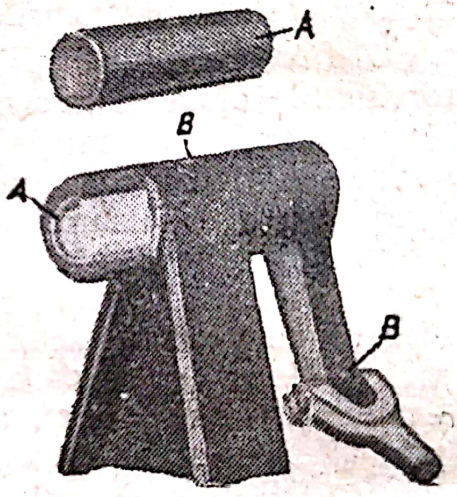


Fig. 2

pori. La acestea, ungerea se face manual prin cavităţile anume făcute care conduc la suprafeţele în frecare. Un alt exemplu de palier închis, cu corpul palierului separat, însă tot dintr'o singură bucată, este arătat în fig. 3. Pentru ca astfel de paliere închise să nu devie inutilizabile prin uzura inevitabilă a suprafeţelor, se construeşte în interiorul palierului o bucşă metalică (de obicetu de bronz sau metal alb) ce se poate schimba la nevoie. Această bucşă poate fi turnată în palier sau ajustată separat după turnare.

Palierele divizate din două sau mai multe bucăţi se pot ajusta la uzură prin reglarea şuruburilor sau prin schimbarea bucşelor interioare. Palierul din două părţi pentru arbori orizontali

Scanned with OKEN Scanner

grei (fig. 4) se poate regla la nevoie chiar numai prin strângerea şuruburilor de sus. De asemenea, între cele două părţi de palier, se introduc uneori bucăţi subţiri de tablă, care se îndepărtează parţial după ce s'a ivit o uzură, obţinându-se astfel o apropiere a celor două părţi.

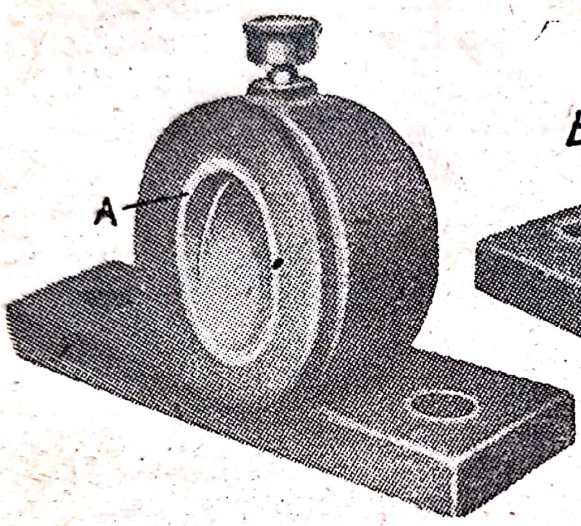


Fig. 3

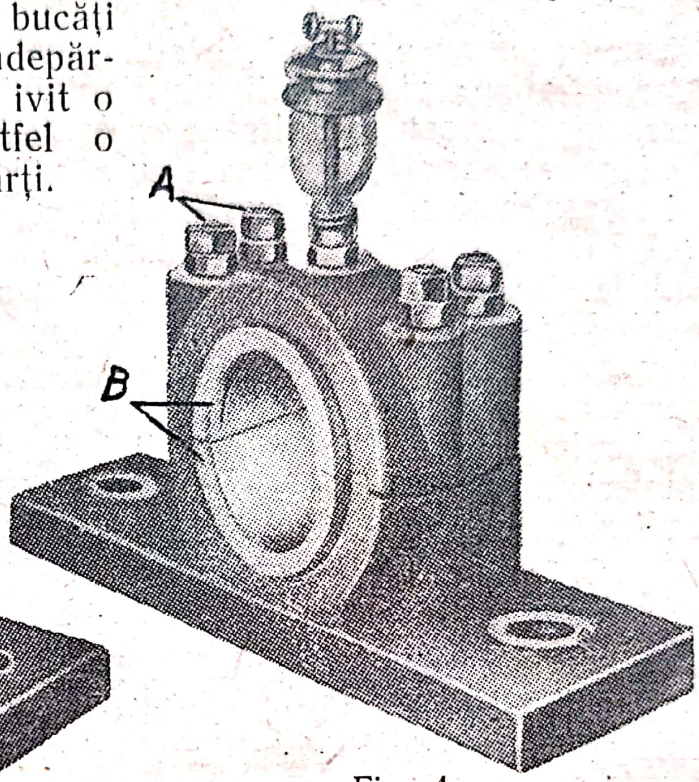


Fig. 4

Palierele divizate în mai multe părţi (de ex. 4 părţi) se utilizează mai ales în locurile unde forţele de presiune şi de şoc provin din mai multe direcţiuni, cum e cazul la maşinile-unelte, maşini cu piston, (fig. 5), maşini motoare grele, etc.

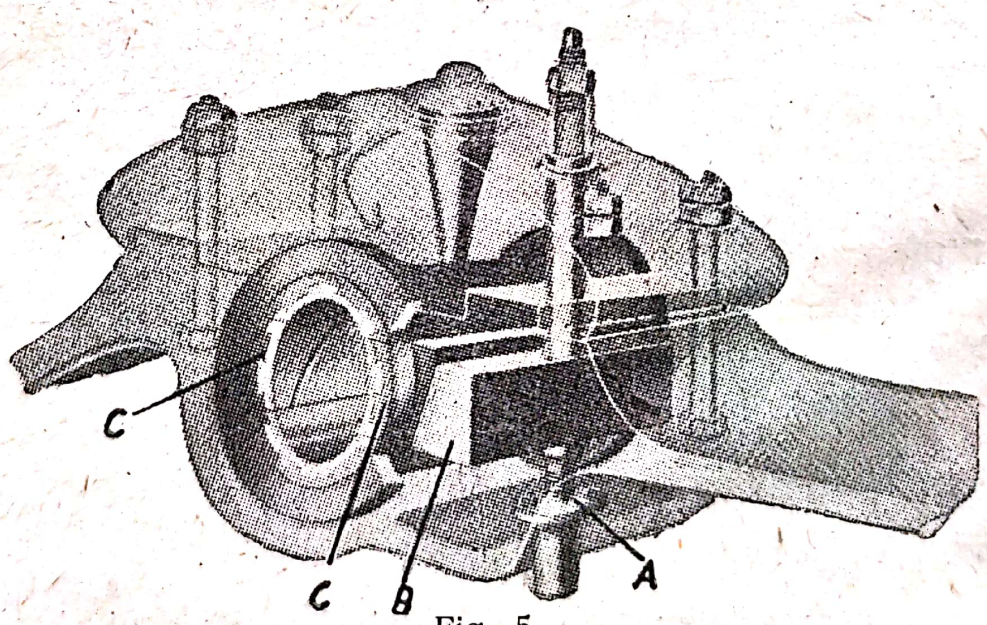


Fig. 5

Un fus trebue să aibă un anumit joc în palierul său, adică cavitatea palierului să fie ceva mai mare decât diametrul fusului. Acest joc al fusului în palierul de alunecare este în funcție de acțiunea comună a vitesei de alunecare, a interstițiului dintre palier și fus și a viscozității lubrifiantului. Capacitatea de susținere a unui palier sau capacitatea sa de încărcare în domeniul frecării fluide este cu atât mai mare cu cât diametrul fusului, turația sa și viscozitatea uleiului sunt mai mari, însă și cu cât jocul palierului este mai mic. Deci va trebui ca acest joc să fie cât mai mic, însă astfel potrivit ca să ducă la o frecare care, mai ales la schimbări de temperatură, să nu provoace blocarea mașinii. In general, jocul normal al unui palier este de 0,04 ··· 0,06 mm, iar grosimea stratului de lubrifiant este de 0,02 ··· 0,06 mm. In palierele închise ca și în cele divizate se sapă șanțuri pentru ca materialul de uns să se poată împrăștia în spațiul dintre fus și palier. Aceste șanțuri nu trebue însă să fie construite în zona în care se aplică forța de susținere.

Când fusul care susține presiunea P se află în repaos, centrul acestuia se află în n = O. Dacă fusul se învârtește în sensul arătat de săgeată, el se ridică cu încetul de pe palier, și în interstițiu este tras uleiul care se află acolo sub presiune, formând o pană de ungere. In această deplasare centrul fusului descrie aproximativ un semicerc și la n = ∞ el ar fi din nou perfect centrat față de cusineți. Pana de ungere este reprezentată în figură prin partea haşurată (fig. 6).

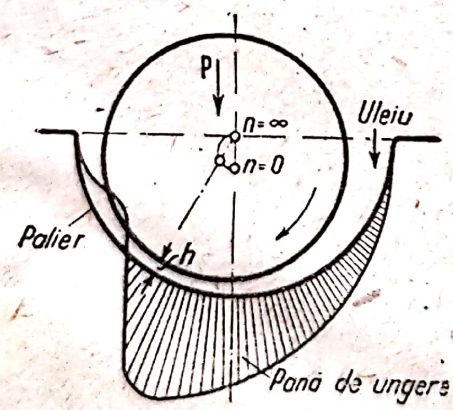


Fig. 6

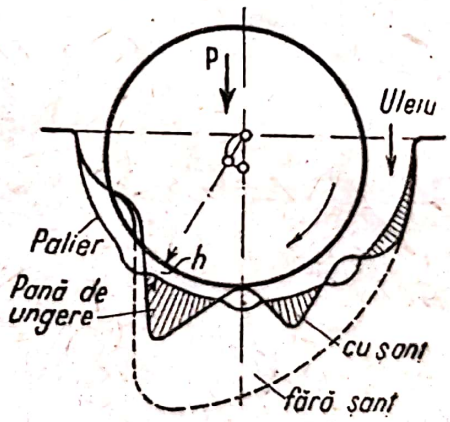


Fig. 7

Dacă în această parte a palierului s'ar afla șanțuri, ele ar întrerupe desvoltarea presiunii în pana de ungere, după cum este arătat în schița alăturată (fig. 7). Deci șanțurile pentru accesul

Scanned with OKEN Scanner

uleiului trebue să fie construite în părţile cele mai puţin încărcata ale cusinetului şi să nu ajungă până la capetele lui.

In general palierele de susţinere nu reprezintă probleme tehnice grele în materie de ungere. La încărcări mari, constructorul trebue să aibă grijă ca distanţele între paliere să nu fie mari, pentru ca axul să nu se îndoaie şi să provoace apăsarea pe muchia palierului, ceea ce împiedică formarea stratului de unsoare. In special aceasta trebue luat în consideraţie la solicitarea variată în timp, care se exercită în palierele bielei, la arborii cotiţi ai palierului principal. De aceea la maşini cu piston cu vitesă mare se construesc arbori cotiţi cât se poate de puternici şi care sunt sprijiniţi de ambele părţi cât mai aproape de manivelă, palierul respectiv făcându-se cât se poate de scurt. In nici un caz un palier lung nu este avantajos, din cauza posibilităţii unei eventuale apăsări pe muchie. Când se contează pe dilatarea arborelui din cauza căldurii, trebue ţinut seamă şi de un joc mai larg la rece al fusului în palierul respectiv.

Ungerea nu este numai o problemă a materialului de uns, ci ea depinde în mare măsură şi de materialul întrebuinţat la construireà suprafeţelor în frecare. Teoretic ar trebui ca la ungerea completă să poată fi întrebuinţat orice material pentru palier. In practică însă, s'a observat că, chiar la acele paliere, care funcţionează sub ungere completă, intervine după un anumit timp o uzură a suprafeţelor, care se explică prin schimbarea forţelor în palier şi prin pătrunderea materialului de uns în structura metalului. Imediat ce, fie din cauza unei presiuni mari sau a unei vitese de alunecare mici, fie din cauza subţierii stratului de unsoare, intervine o atingere a suprafeţelor de alunecare, iese în evidenţă importanţa materialului din care este făcut palierul.

Calităţile materialului palierului se cunosc tocmai după acest mers forţat. Ele se încearcă cu sarcina maximă, iar capacitatea de pornire, cu sarcina minimă. Materialele cu structură omogenă obţin prin tragere o reţea de linii de alunecare, care sunt avantajoase pentru calităţile de alunecare. Structura metalică a axului este de asemenea importantă. Oţelurile cu structură feritică au proprietăţi desavantajoase de alunecare şi o uzură ridicată, pe când oţelurile cu structură martensitică sau troostitică au calităţi bune la alunecare. In această privinţă se pare că oţelul cimentat este cel mai avantajos.

Pentru suprafeţele de frecare în paliere pline şi cusineţi de susţinere, se întrebuinţează fontă moale, bogată în grafit şi săracă în ferit. In toate palierele de fontă trebue evitat apăsarea pe muchie.

Unul din materialele cele mai întrebuinţate pentru construcţia interiorului în palierele de fontă este metalul alb. Acesta are proprietăţi foarte avantajoase la pornire şi mers forţat; este foarte puţin sensibil la solicitări brusce locale şi se poate adapta unui joc cât mai redus. Metalele albe

Scanned with OKEN Scanner

conţin diverse proporţii de staniu (cositor) şi plumb. Conţinutul în antimoniu şi cupru rămâne limitat. Pentru a mări rezistenţa la uzură se adaugă uneori mici cantităţi de nichel şi cadmiu. Compoziţiile care conţin un procent mare de staniu pot fi topite şi reîntrebuinţate de mai multe ori; însă la temperaturi mai mari de regim, sunt numai parţial utilizabile.

Compoziţiile de plumb sărace în staniu sunt în general rău conducătoare de căldură şi la o mare solicitare mecanică şi termică se pot ivi fisuri în palier. Compoziţiile de plumb călite se obţin cu adausuri de metale alcaline sau alcalino-pământoase. Cu toate că sodiul şi calciul sunt metale cu o mare putere de reacţie, aceste compoziţii călite sunt foarte rezistente la coroziune. Uleiurile sau unsorile care conţin acizi liberi atacă însă aceste compoziţii, mai ales la temperaturi ridicate. Uzura este de asemenea mai mare la acest metal decât la compoziţia de metal alb, totuşi proprietatea sa de a fi insensibil la întreruperi şi buna funcţionare la alunecare îl fac să fie întrebuinţat la mecanismele mai puţin fine.

Bronzul este cel mai vechiu metal pentru paliere; el are calitatea de a suporta sarcini mari, însă proprietăţile sale la pornire şi mers forţat sunt rele. Bronzul cu 10···12% staniu este utilizat în părţile foarte solicitate (paliere de pivot, plăci de uzură, oglinda sertarului la maşinile cu aburi, roţi şi aparate hidraulice).

Bronzul cu aluminiu se întrebuinţează pentru paliere puţin solicitate. Bronzul cu plumb, singur sau combinat cu oţel topit s'a introdus în industria aeronautică şi la motoarele Diesel uşoare. Aliajele de cadmiu cu nichel, cupru sau argint se întrebuinţează astăzi în industria automobilistică. Aceste aliaje sunt atacate de uleiurile acide mai ales la cald, în schimb sunt insensibile la acţiunea atmosferei. Proprietăţile de glisare sunt aceleaşi ca şi la metale albe. Capacitatea lor de încărcare este aproape dublă ca la metalele albe, iar rezistenţa la uzură este mult mai mare. Aliajele uşoare cu 70···93% aluminiu au astăzi destul de mare importanţă în construcţia palierilor de alunecare. Desavantajele lor sunt coeficientul lor mai mare de dilatare la căldură faţă de metalele înconjurătoare, care conduce la deformare, şi sensibilitatea lor la praf şi praf de uzură. Unele din aceste aliaje au însă bune proprietăţi de alunecare.

Pe lângă aluminiu, s'au mai introdus de curând şi aliaje uşoare cu magneziu (90%) pentru paliere uşor încărcate. La aceste paliere, ungerea trebue să fie cât se poate de atentă.

De curând s'au construit paliere din metale poroase, fabricate din prafuri metalice aglomerate. Acestea pot absorbi până la 35% material de uns în masă. Aglomerarea pentru fabricarea palierelor se face cu prafuri şi sguri metalice care sunt presate şi apoi arse în atmosferă neutră sau reductoare. Capacitatea de încărcare este bună numai la turaţii mici. La vitese mari, porii metalului împiedică formarea panei de ungere. Ele sunt întrebuinţate pentru paliere oscilante şi corpuri glisante, în industria textilă şi alimentară. Acţiunea capilară a porilor economiseşte materialul de uns. Proprietăţile la pornire şi la mers forţat sunt bune.

In ultimii ani s'a desvoltat şi construcţia palierelor din răşini sintetice, în special din răşini fenolice. Acestea au ca umplutură fibre de bumbac, celofibră sau asbest. Conductibilitatea termică a fenoplastelor este foarte redusă, din care cauză căldura de frecare se poate elimina numai prin arbore şi materialul de uns. Răşinile presate au un coeficient mare de umflare prin absorpţia apei şi a emulsiilor şi deci jocul palierului trebue să fie mai mare ca la palierele metalice. Uleiurile sulfurate dau cel mai mic coeficient de umflare al răşinii.

Scanned with OKEN Scanner

Umflarea palierelor din răşini este mai mare pentru uleiuri subţiri decât pentru uleiuri vâscoase. Cel mai indicat este uleiul cu o viscozitate mai mare de 6°E la 50°C. Unsorile consistente produc o umflare mai mare ca uleiurile minerale, totuşi acest efect nu se observă cu unsorile insolubile de calciu şi aluminiu şi cu cele de sodiu hidrofobe. Unsorile pentru staufere nu sunt indicate a fi utilizate la asemenea paliere.

Timpul de pornire la aceste paliere este lung, iar încărcarea maşinii trebue să se facă progresiv. Uzura la acest material este mică, însă urcări brusce de temperatură pot conduce la carbonizarea locală a palierului. Temperatura arborelui nu trebue să treacă de 80···90°, iar încărcătura maximă trebue socotită la 100···120 kg/cm², la o turaţie de 0,3 m/secundă, 80···100 kg/cm² la 0,5 m/secundă şi 40···60 kg/cm² la 1 m/secundă.

Palierele din răşini fenolice se întrebuinţează în locul celor din lemn de gaiac, la laminoare calde. Sunt mult utilizate în industria textilă şi cea a hârtiei, deoarece sunt rezistente la agenţi chimici. Se utilizează de asemenea în industria transporturilor la paliere submersibile şi la prese pentru brichete.

Palierele de cauciuc sunt foarte rezistente la apă, mai ales la cea de mare, şi se utilizează în marină pentru turbine şi pompe de apă. Nu se pot unge, deoarece cauciucul se umflă în contact cu uleiuri minerale.

In industria mecanică fină şi în unele industrii chimice, la fabricile de acizi minerali se utilizează paliere din piatră, din produse ceramice, sticlă, etc. Acestea însă sunt cazuri excepţionale.

Alegerea materialelor de uns pentru palierele de alunecare

In cazul ungerii fluide se recunosc legile hidrodinamice. Cum însă ungerea fluidă nu este atât de frecventă în practică şi cum la alegerea uleiurilor şi unsorilor mai intervin şi alţi factori decât cei hidrodinamici, proprietăţile materialului de uns nu se pot îngloba — în stadiul cunoştinţelor noastre de astăzi — într'o formulă matematică. Se pot stabili unele raporturi numerice care sunt însă în general valori medii ale unor observaţiuni practice şi valabile pentru practică, fără însă a fi matematic exacte.

Valoarea şi puterea lubrifiantă a unsorilor se deosebeşte de acelea ale uleiurilor de uns prin caracteristicele care reies chiar din structura unsorilor. Forma consistentă a unsorilor având frecarea internă mult mai mare faţă de aceea a uleiurilor, consumul de forţă necesară mişcării părţilor rotative unse cu unsori va fi mai mare. Faţă de aceste inconveniente, avantajele întrebuinţării unsorilor sunt mai numeroase:

— ungerea se face mai curat;

— prin formarea unei coroane la capătul palierelor împiedică intrarea prafului în palier;

— este mai economic la întrebuinţare şi

— având o adeziune mai mare decât uleiurile minerale, filmul unsuros este mai durabil.

Scanned with OKEN Scanner

Lubrifiante au două caracteristice importante care au o influenţă deosebită asupra frecării. Pe când la uleiurile de uns acestea sunt viscozitatea şi adeziunea, la unsori ele sunt consistenţa şi adeziunea.

Punctele care trebue ţinute în seamă la alegerea materialului de uns adecvat sunt, pentru palierele de alunecare şi susţinere, presiunea specifică pe suprafaţă, turaţia, temperatura de regim, structura materialelor din care sunt făcute arborele şi palierele, felul aparatului de ungere. Se va ţine seama de asemenea de condiţiuni speciale ca: accesul apei, aburului, impurităţilor, etc. Se vor alege unsori cu cât mai mică frecare interioară, adică cu cea mai uşoară consistenţă admisibilă, deoarece se recunoaşte astăzi că această consistenţă măreşte coeficientul de frecare şi pierderea prin frecare. De aceea se vor evita în orice caz unsorile cu umplutură pentru staufere (filerizate) şi se vor prefera unsorile semitransparente (tovote) celor tari, groase, opace. Deci o unsoare deschisă cu oxid de zinc şi vopsea galbenă va fi calitativ neindicată pentru întrebuinţare, în timp ce o unsoare închisă, mai puţin aspectuoasă şi fără umplutură, poate fi utilizată.

Unsorile fără săpun, ca vaselinele, petrolatum, sau amestecuri din acestea cu uleiuri minerale sau vegetale se întrebuinţează pentru paliere uşoare la turaţii mari. Unsorile de calciu se întrebuinţează la temperaturi de regim în jurul temperaturii maxime de 50···60°. Pentru turaţii mari se vor prefera unsori moi, onctuoase. Pentru presiuni specifice mari se vor alege cele cu o consistenţă mai tare. Pentru paliere care se încălzesc prin frecare sau radiere de căldură, pentru arbori găuriţi pentru circulaţia de gaz sau aburi, se vor întrebuinţa unsorile de sodiu mai rezistente la căldură. Aici de asemenea se vor prefera unsori moi pentru turaţii mari şi unsori uscate, fibroase, buretoase chiar, pentru presiuni şi temperaturi mari. Pentru locurile în care riscă să pătrundă apa, se vor alege unsori foarte fibroase care lasă să absoarbă încet apa şi o emulsionează în masă. In laminoare, maşini grele, se întrebuinţează unsori sub formă de brichete. Această unsoare nu este încă destul de bine studiată şi în unele cazuri se preferă întrebuinţarea slăninei naturale, a cărei structură reticulară nu a putut fi încă imitată.

P a l i e r e d e p r e s i u n e sunt acelea la care presiunea se exercită de-a-lungul arborelui şi este purtată de secţiunea fusului sau de inelele nervurelor aplicate pe el. Cele mai simple paliere de presiune orizontale sunt cele obişnuite cu pieptene, care servesc la preluarea unei presiuni de-a-lungul arborelui. Frecarea

Scanned with OKEN Scanner

se face între marginea pieptenului și suprafața netedă a cavităților palierului, iar forțele perpendiculare ce se exercită pe arbore sunt preluate de palierele de susținere alăturate (fig. 8).

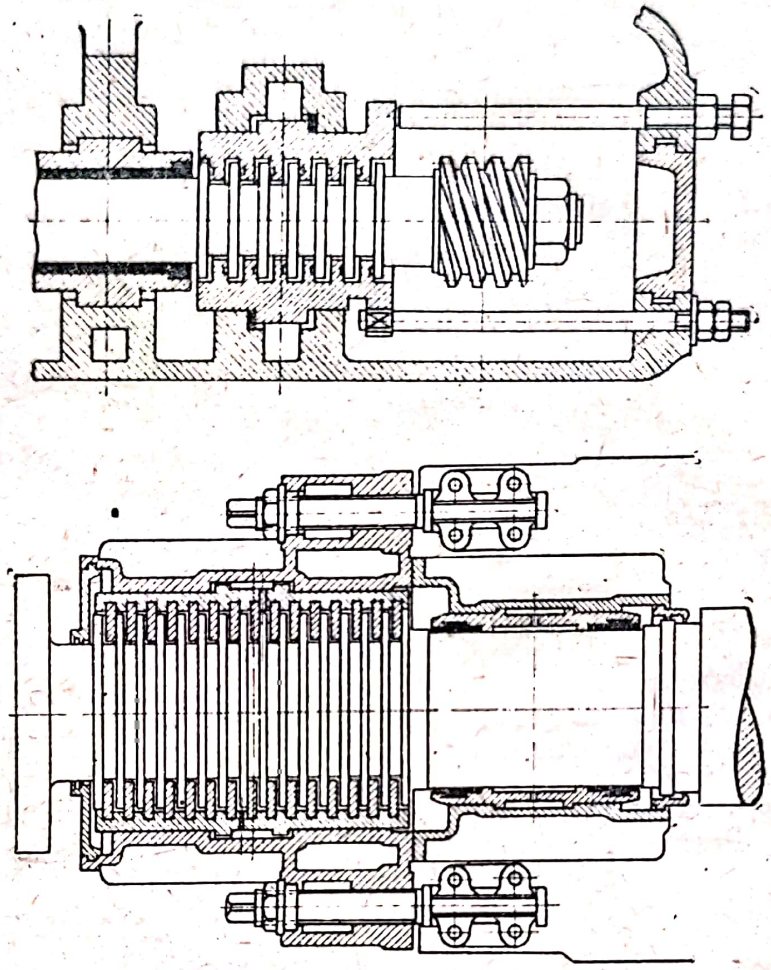


Fig. 8

Desavantajul lor este coeficientul mare de frecare și pierderea de forță (circa 5%). De asemenea capacitatea de încărcare specifică este joasă, (4 ··· 7 kg/cm², la o viteză periferică de 3···4 m/s).

Rezultate mai bune se obțin când în loc de mai multe inele, se fixează pe fus un singur inel care preia presiunea. Suprafața de glisare este împărțită în segmenți ficși, prin șanțuri oblice, pentru uleiu, care permit stabilirea penelor de uleiu. Uneori acești segmenți se construesc mobili și se reglează singuri pe blocuri individuale. Un palier de acest fel, care este o combinație de palier de susținere și de presiune, se vede în fig. 9. Aci distribuirea egală a presiunii este obținută prin intercalarea unor bile, așa încât poate prelua forțe axiale foarte mari la turbine grele, pompe centrifuge, mașini de vapoare, etc.

Scanned with OKEN Scanner

In astfel de construcţii, ungerea se face aproape după teoria hidrodinamică. Palierele de presiune verticală (paliere de pivot) prezintă multe

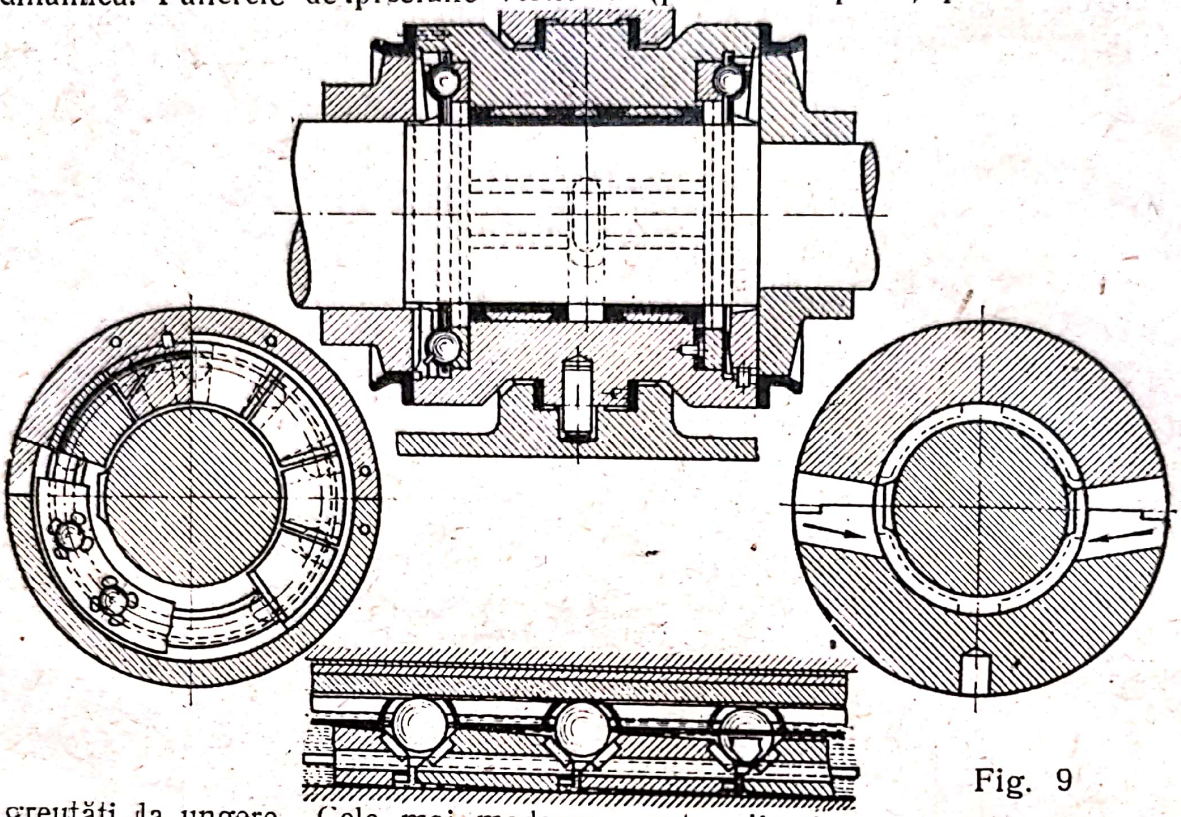


Fig. 9

greutăţi la ungere. Cele mai moderne sunt palierele suspendate, în care rotorul greu al unei maşini (turbină, generator) atârnă de un palier axial. Totalul presiunilor se exercită pe suprafeţe mici de glisare şi deci sarcina specifică este foarte mare. In practică, cele mai utilizate paliere suspendate au astăzi paliere din segmenţi care se reazemă pe bile (fig. 10). Acest

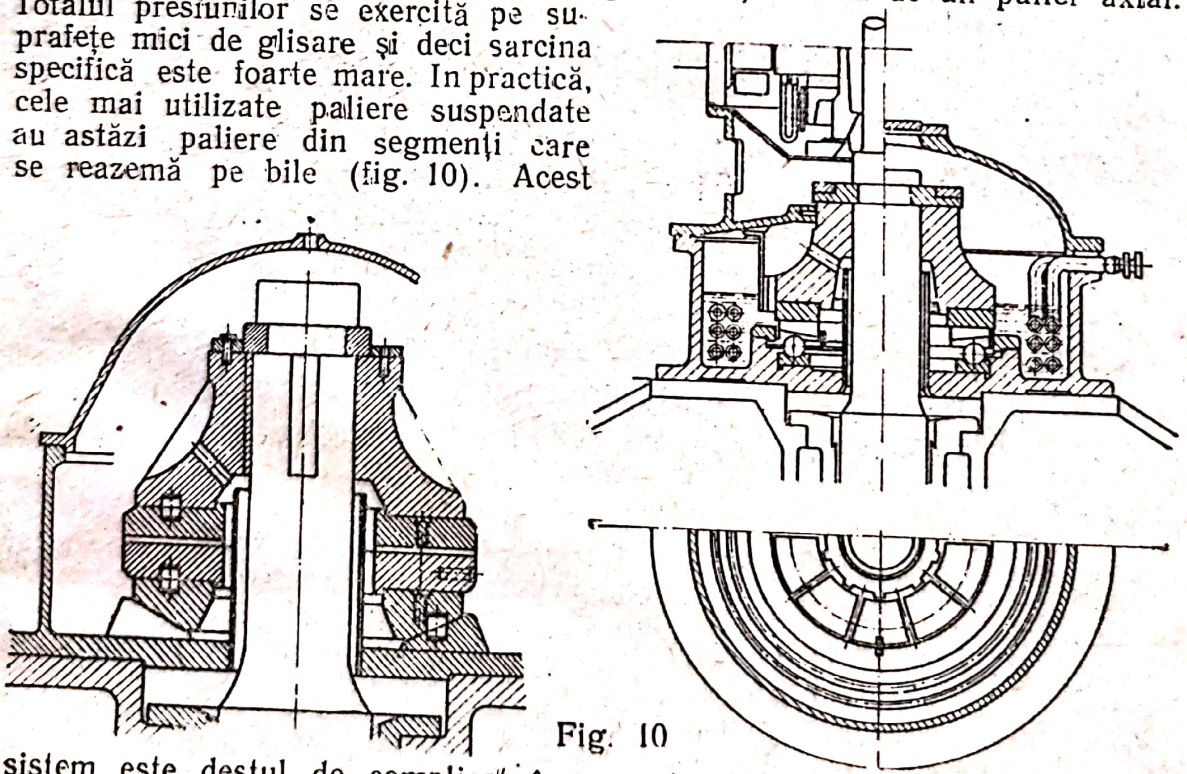


Fig. 10

sistem este destul de complicat în ce priveşte ungerea, care se face de obiceiu cu uleiu sub presiune, sau cu o baie totală de uleiu.

Scanned with OKEN Scanner

2. Paliere de rostogolire sau paliere cu rulmenți

Sunt acelea la care arborele nu alunecă direct pe palier, ci pe corpuri intermediare mobile, și anume bile sau rulouri. Acestea la rândul lor sunt introduse într'un inel de formă specială. Suprafețele de contact în frecare între arbore, palier și bile sau rulouri se reduc teoretic la puncte de contact pentru palierul cu bile și la linii de contact pentru cel cu rulouri, spre deosebire de palierul de alunecare unde contactul se face pe suprafețe. Și aci sunt paliere de susținere transversale care preiau forțele vertical pe arbore când acesta este orizontal, și paliere longitudinale care susțin arbori verticali sau orizontali, la care forțele se aplică de-a-lungul arborelui.

S'a spus că teoretic, în cazul palierelor cu rulmenți, contactul se face prin puncte sau linii. Totuși în practică astfel de contacte nu pot exista decât atunci când mașina nu suportă nici un fel de sarcină. Din momentul în care mașina este încărcată, intervine o anumită deformare elastică, invizibilă cu ochiul liber, care dă naștere la o mică suprafață de alunecare. Aceasta depinde de mărimea încărcăturii, iar forma ei influențează frecarea rolelor. La construcția palierelor cu bile se caută ca punctele de contact să fie cât mai apropiate, căci atunci se mărește capacitatea de încărcare. De asemenea la construcția palierelor cu rulouri se caută a se întrebuința rulouri cât mai mari posibile. La inelele interioare ale rulmenților se urmărește în general un contact de linii, pe când la inelele exterioare se preferă contact de puncte, deoarece contactul de linii poate da loc aci la apăsarea pe muchii.

Pierderile de energie prin frecarea de rostogolire sunt mici. Aproape că nu există deosebire între frecarea de pornire și de regim, ceea ce deosebește în totul acest caz de cel al palierelor de alunecare. Cifra de frecare în palierele de alunecare variază între 0,01 și 0,03 și ea depinde de încărcare, turații, construcția suprafețelor, jocul palierului și temperatură. Cifrele de frecare la palierele cu bile variază în jurul cifrei 0,001, iar la cele cu rulouri variază între 0,001 și 0,002; aceste cifre sunt aproape independente de turații, încărcare și temperatură.

Pe de altă parte se întâmplă și la palierele cu bile sau rulouri să apară pe lângă frecarea mică obișnuită, o nedorită frecare de alunecare. Aceasta se poate ivi prin aruncarea centrifugală a bilelor în zonele neîncărcate, de asemenea în anumite zone de turație. O inexactitate în fabricația bilelor sau rulourilor poate da loc la acest fenomen. In asemenea cazuri se ivește pe arbore sau pe palier o urmă de uzură. Aceste defecte apar în cu atât mai mare măsură cu cât diametrul rulourilor este mai mic în raport cu lungimea, adică cu cât ruloul este mai mic și mai îngust. Uneori la rulouri lungi și subțiri, acest fenomen poate merge până la a atrage apăsarea pe muchii și frecare de alunecare, precum și urcarea temperaturii de regim. In general palierele cu rulmenți permit urcări de temperatură destul de mari în raport cu sarcina, între 20···80°. Frecarea de alunecare mai poate apare în palierele de rostogolire, mai ales când forța se transmite de-a-lungul arborelui la marginile inelelor de ghidaj al bilelor sau rulourilor.

Scanned with OKEN Scanner

2. Paliere de rostogolire sau paliere cu rulmenți

Sunt acelea la care arborele nu alunecă direct pe palier, ci pe corpuri intermediare mobile, și anume bile sau rulouri. Acestea la rândul lor sunt introduse într'un inel de formă specială. Suprafețele de contact în frecare între arbore, palier și bile sau rulouri se reduc teoretic la puncte de contact pentru palierul cu bile și la linii de contact pentru cel cu rulouri, spre deosebire de palierul de alunecare unde contactul se face pe suprafețe. Și aci sunt paliere de susținere transversale care preiau forțele vertical pe arbore când acesta este orizontal, și paliere longitudinale care susțin arbori verticali sau orizontali, la care forțele se aplică de-a-lungul arborelui.

S'a spus că teoretic, în cazul palierelor cu rulmenți, contactul se face prin puncte sau linii. Totuși în practică astfel de contacte nu pot exista decât atunci când mașina nu suportă nici un fel de sarcină. Din momentul în care mașina este încărcată, intervine o anumită deformare elastică, invizibilă cu ochiul liber, care dă naștere la o mică suprafață de alunecare. Aceasta depinde de mărimea încărcăturii, iar forma ei influențează frecarea rolelor. La construcția palierelor cu bile se caută ca punctele de contact să fie cât mai apropiate, căci atunci se mărește capacitatea de încărcare. De asemenea la construcția palierelor cu rulouri se caută a se întrebuința rulouri cât mai mari posibile. La inelele interioare ale rulmenților se urmărește în general un contact de linii, pe când la inelele exterioare se preferă contact de puncte, deoarece contactul de linii poate da loc aci la apăsarea pe muchii.

Pierderile de energie prin frecarea de rostogolire sunt mici. Aproape că nu există deosebire între frecarea de pornire și de regim, ceea ce deosebește în totul acest caz de cel al palierelor de alunecare. Cifra de frecare în palierele de alunecare variază între 0,01 și 0,03 și ea depinde de încărcare, turații, construcția suprafețelor, jocul palierului și temperatură. Cifrele de frecare la palierele cu bile variază în jurul cifrei 0,001, iar la cele cu rulouri variază între 0,001 și 0,002; aceste cifre sunt aproape independente de turații, încărcare și temperatură.

Pe de altă parte se întâmplă și la palierele cu bile sau rulouri să apară pe lângă frecarea mică obișnuită, o nedorită frecare de alunecare. Aceasta se poate ivi prin aruncarea centrifugală a bilelor în zonele neîncărcate, de asemenea în anumite zone de turație. O inexactitate în fabricația bilelor sau rulourilor poate da loc la acest fenomen. In asemenea cazuri se ivește pe arbore sau pe palier o urmă de uzură. Aceste defecte apar în cu atât mai mare măsură cu cât diametrul rulourilor este mai mic în raport cu lungimea, adică cu cât ruloul este mai mic și mai îngust. Uneori la rulouri lungi și subțiri, acest fenomen poate merge până la a atrage apăsarea pe muchii și frecare de alunecare, precum și urcarea temperaturii de regim. In general palierele cu rulmenți permit urcări de temperatură destul de mari în raport cu sarcina, între 20···80°. Frecarea de alunecare mai poate apare în palierele de rostogolire, mai ales când forța se transmite de-a-lungul arborelui la marginile inelelor de ghidaj al bilelor sau rulourilor.

Scanned with OKEN Scanner

Se numeşte „viaţa“ unui rulment numărul de învârtituri pe care le ating 90% din totalul palierelor de acelaşi fel, înainte de a prezenta fenomenul de uzură.

Aceasta depinde de încărcare şi poate ajunge pentru paliere foarte greu încărcate (3000 ··· 6000 kg) până la 10 milioane ture, pentru cele greu încărcate (2000 kg) la 15 ··· 25 milioane ture, iar pentru paliere mijlociu încărcate (500 kg) după turaţii şi alte influenţe, dela 50 milioane până la 4 miliarde ture.

La palierele de susţinere, un rând de bile (eventual două rânduri) sunt încastrate într'o carcasă între inelul interior fixat pe arbore şi inelul exterior pe palier (fig. 11). La palierele de presiune (axiale) (fig. 11), bilele, un rând

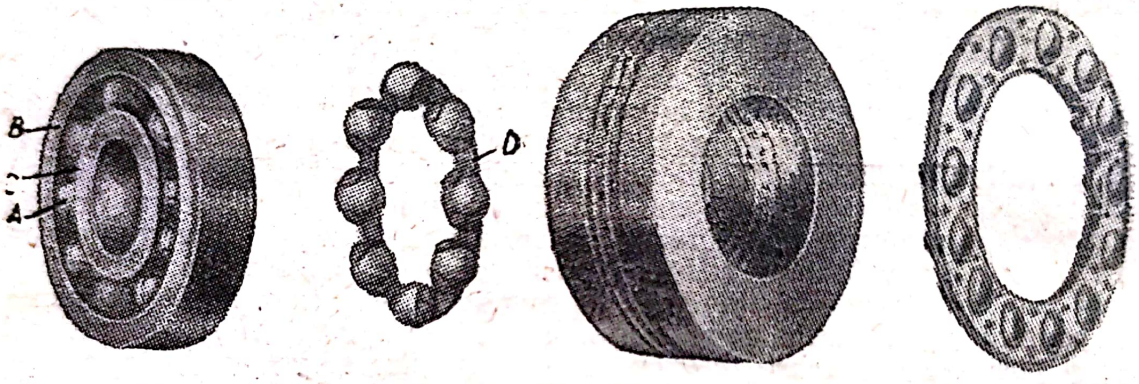


Fig. 11

sau două, sunt de asemenea încastrate într'un ghidaj.

Palierele cu rulouri se construesc de obiceiu numai ca cele de susţinere, cu unul sau eventual două rânduri de rulouri (fig. 12). Uneori lipsesc ine-

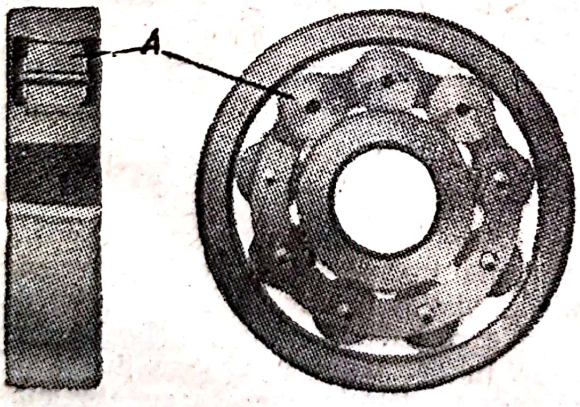


Fig. 12

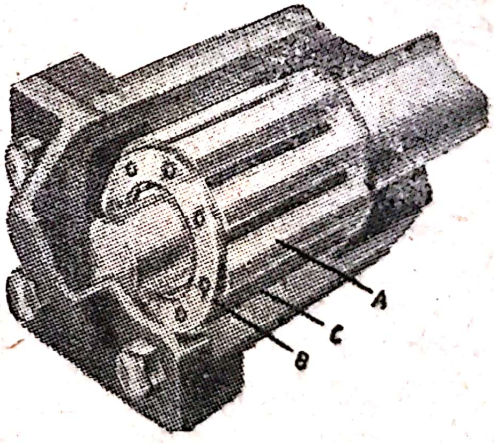


Fig. 13

lele în construcţia palierelor cu rulouri, acestea fiind aplicate direct pe arbore şi pe palier, având doar un ghidaj la capete (fig. 13).

Când într'un palier rulant apare frecarea de alunecare, ea se exercită pe suprafeţe minuscule de contact, sub presiuni neobişnuit de mari şi dacă maşina nu este bine unsă, o uzură

Scanned with OKEN Scanner

apreciabilă este de neînlăturat. Este deci foarte important ca unsoarea să nu conţină corpuri străine. Un duşman periculos este rugina care apare prin accesul apei sau a gazelor umede. Unsorile consistente apără maşina în astfel de cazuri şi contra cestui acces mai bine decât uleiurile. In general, la rulmenţii de susţinere se preferă unsorile consistente uleiurilor de uns, însă unsoarea trebue aleasă după felul palierului şi lucrul ce are de executat. In cazul temperaturilor până la 30°, se pot întrebuinţa vaseline tehnice, deoarece din cauza conţinutului în parafină, curba de viscozitate este favorabilă, iar structura coloidal omogenă se reface după fiecare topire, ceea ce nu se întâmplă în aceeaşi măsură la unsorile consistente. Pentru temperaturi între 30 ··· 50° se pot întrebuinţa unsorile omogene de calciu, însă nu cele umplute. Unsorile de calciu rezistente la presiune sunt indicate a fi utilizate; este greu însă în acest caz de a alege consistenţa necesară. Când unsoarea este prea tare, ea rămâne pe lângă corpurile de uns şi maşina nu este suficient gresată. Dacă este prea moale, ea se scurge în locurile libere şi rulmenţii întâmpină, mai ales la turaţii mari, o rezistenţă, care poate aduce o urcare de temperatură, superioară aceleia pe care o poate suporta unsoarea. Atunci se poate ajunge la descompunerea unsorii de calciu în elementele ei constructive, uleiu şi săpun de calciu casant, acesta din urmă fiind foarte dăunător rulmentului. De aceea, acolo unde se poate, se preferă întrebuinţarea şi în acest interval de temperatură, a unsorilor moi şi foarte omogene, de sodiu.

Pentru temperaturi între 50 ··· 70° se indică utilizarea unsorilor de sodiu hidrofobe, fabricate la temperaturi înalte, pe bază de uleiuri vâscoase, aşa numitele unsori universale.

3. Angrenaje hipoidale conice

O construcţie specială de roţi conice se întrebuinţează astăzi în construcţia automobilelor moderne prin angrenajele întrebuinţate la diferenţial. Acestea sunt roţi conice cu dinţii în formă de arc sau de spirală, a căror arbori nu se încrucişează, ci stau alături. In aceste angrenaje se desvoltă, în afara glisării, presiuni foarte mari pe suprafeţe şi la ungerea acestor angrenaje sunt necesare unsorile de presiune mare sau uleiuri speciale, activate.

Scanned with OKEN Scanner

4. Roți dințate

Roțile dințate se întrebuințează ca transmisii între doi arbori cu distanțe axiale mici.

Vitesa unghiulară a arborelui, ce este antrenat, este determinată de aceea a arborelui motor. După situația celor doi arbori unul față de celălalt, putem avea:

1. roți cilindrice, la care arborii sunt așezați paralel;
2. roți conice, la care cei 2 arbori se taie;
3. roți iperbolice, elicoidale, la care arborii se încrucișează.

Formele dinților sunt foarte felurite.

Roțile cu lanț se întrebuințează la transmisiile cu distanțe axiale mari. Lanțurile sunt construite cu rulouri sau cu dinți.

La aceste sisteme, suprafețele de contact sunt mici și presiunile ce apar în ele sunt foarte mari. Unsorile normale nu rezistă în general acestor presiuni și filmul se rupe. La asemenea mașini, unsorile trebue să aibă o adeziune foarte mare; în aceste domenii se aplică în special unsorile numite lubrifianți de înaltă presiune.

Cele două sisteme de ungere existente se deosebesc prin modul de distribuire a unsorii la locurile de ungere.

1. Prin „ungerea întreruptă", locul de ungere primește în mod periodic, cu ajutorul dispozitivelor de ungere, unsoare, mereu în cantități noi. Desigur că prin aparate automate distribuirea se face mai regulat decât cu mâna, totuși manipularea gresoarelor de mână fiind mai simplă în practică, acestea sunt mult mai răspândite.

2. Sistemul „ungerea continuă, fluidă sau abundentă" reclamă o atenție deosebită. La acest sistem, suprafețele glisante folosesc aceleași cantități de unsoare într'o perioadă de timp mai îndelungată.

1. Dispozitive de ungere ale sistemului „ungere întreruptă"

a) Staufere simple. Cutia gresorului se umple cu unsoare. Capacul stauferului, prevăzut în interior cu ghivent, se

Scanned with OKEN Scanner

înşurubează periodic, fiecare învârtitură împingând o cantitate de unsoare printr'un tub la locul de ungere (fig. 14).

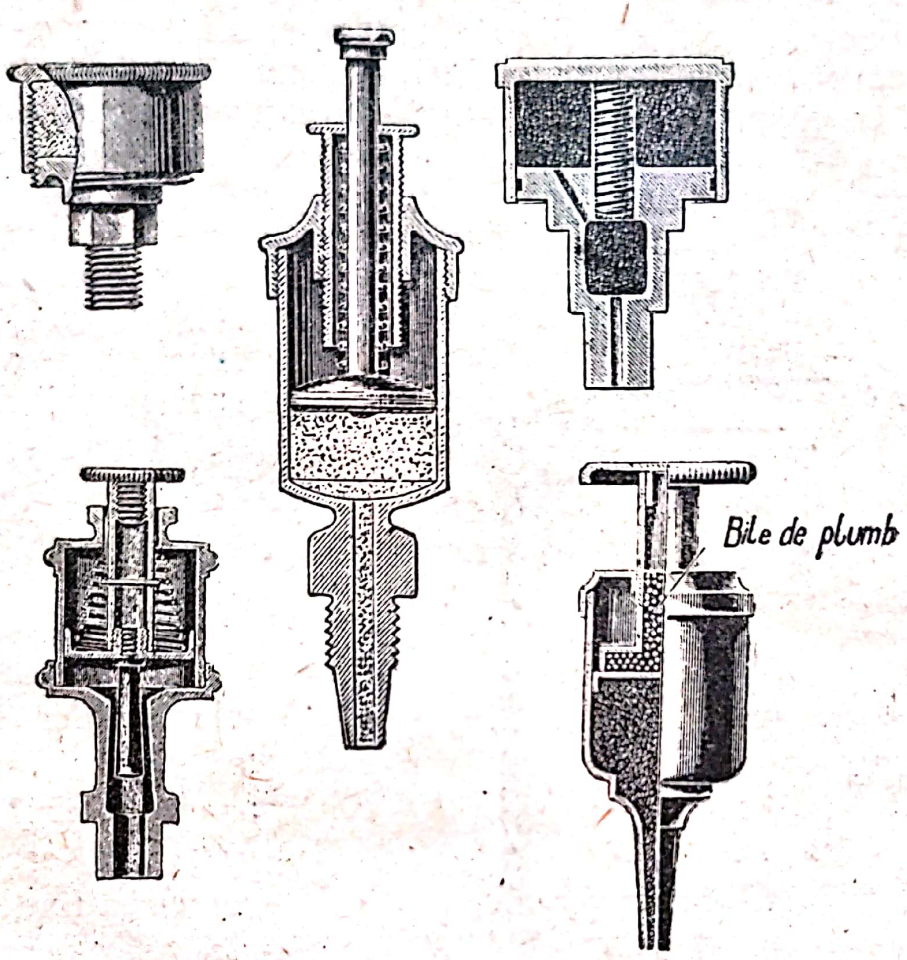


Fig. 14

b) S t a u f e r e c u a r c. Acest gresor este similar cu cel de mai sus, capacul însă este fix. Impingerea unsorii în jos se face de către o placă din interiorul gresorului, prin presiunea unui arc. Placa este prinsă într'un dispozitiv cu ajutorul căruia ea poate fi trasă şi fixată pentru a face posibilă umplerea gresorului cu unsoare. Gresorul lucrează deci în mod automat, fără a fi nevoie a se umbla la capacul gresorului (fig. 14).

c) Un al treilea fel de g r e s o r se foloseşte la piese de maşini unde gresorul trebue să facă mişcări rotative împreună cu piesele respective. Dacă s'ar monta un gresor obişnuit la astfel de paliere, din cauza forţei centrifuge cauzate de mişcarea rotativă, unsoarea ar fi împinsă spre capac, adică în direcţia opusă locului de ungere. De aceea gresorul este înzestrat cu un tub fix care ajunge până aproape de capac. In interiorul gresorului

se află o placă mobilă pe care se pune unsoarea. In urma forței centrifuge a mișcării rotative, placa este împinsă în direcția capacului spre locul de ungere.

d) Se găsesc multe locuri de ungere, atât la mașini industriale cât și la autovehicule, care nu sunt înzestrate cu vreun dispozitiv, ci numai cu n i p l u r i d e u n g e r e. Pentru astfel de locuri se folosesc pompe de unsoare de mână, care introduc unsoarea destinată locurilor de ungere, printr'o simplă mișcare a pistonului pompei, cu ajutorul unei țevi flexibile. In același fel aprovizionează aceste locuri cu unsori și presele de unsoare portabile care pot funcționa prin apăsarea unei pârghii de picior sau cu aer comprimat.

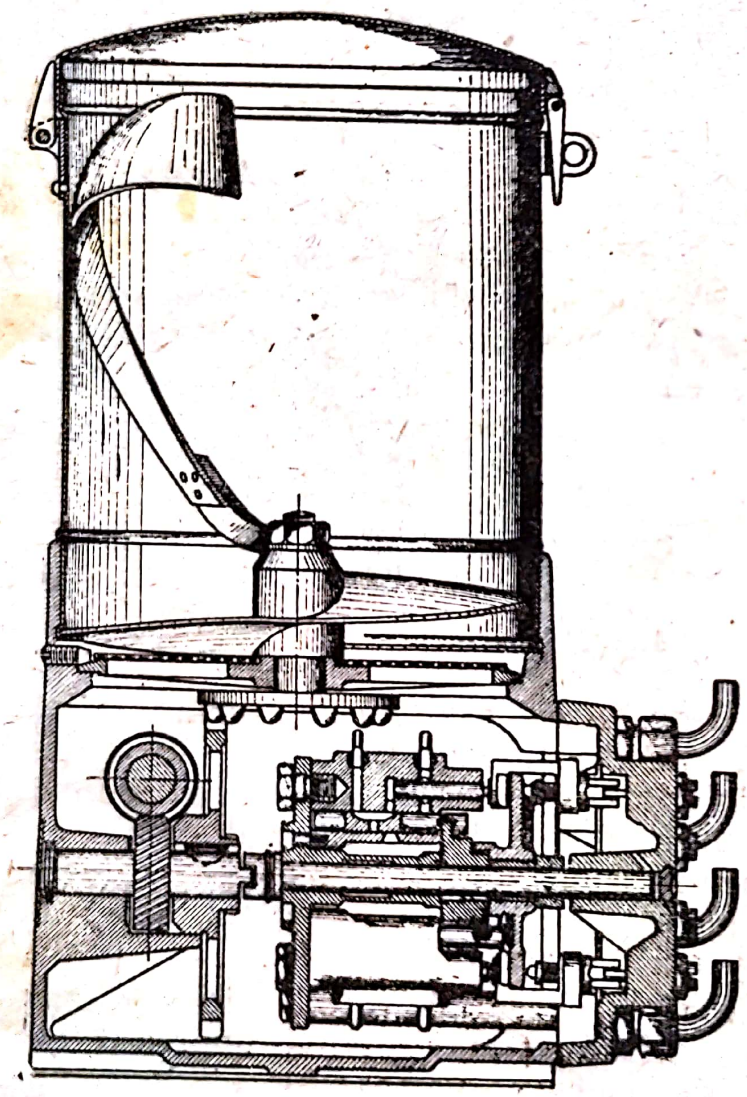


Fig. 15

e) *Aparate de ungere prin presiune mecanică.* Cea mai ideală distribuție a lubrifianților se poate realiza printr'un aparat central de ungere din care, prin conducte fixe, unsoarea este pompată la toate locurile de ungere a mașinii. Debitul aparatului se poate regla astfel ca fiecare conductă să aprovizioneze locul de ungere cu cantitatea necesară de unsoare. Aparatul este acționat chiar de mașina la care este montat. El lucrează automat și singura grijă a ungătorului va fi ca rezervorul aparatului să aibă întotdeauna unsoare suficientă (fig. 15).

Scanned with OKEN Scanner

2. Dispozitive de ungere ale sistemului „ungere continuă sau abundentă"

Paliere deschise se întâlnesc foarte des în industrie, mai ales la maşini grele, de exemplu: la laminoare, concasoare, cuptoare rotative, maşini de hârtie, etc. Ele sunt umplute cu o cantitate de unsoare. Arborele făcând mişcări rotative, târăşte unsoarea sub el şi astfel alimentează suprafeţele de contact cu lubrifiant. Unsoarea consumată se înlocueşte în mod automat din cantitatea aflată în palier. Acolo unde se foloseşte o unsoare foarte consistentă, ca brichete tari, se aşază peste unsoare o greutate care exercită o presiune oarecare asupra acesteia. Sub această presiune, formarea filmului protector de lubrifiant este mult uşurată.

Rulmenţi. Pentru ca rulmenţii să fie feriţi de praf, impurităţi şi umezeală, cutia de palier trebue să fie etanşă. La locurile unde arborele iese din palier se folosesc diferite garnituri: din pâslă sau garnituri labirint, care s'au dovedit corespunzătoare pentru acest scop.

După cum reiese din cele de mai sus, rulmenţii sunt paliere de precizie. Bilele şi rolele sunt lucrate cu o toleranţă de numai 0,001 mm şi cea mai mică coroziune pe o singură bilă are ca urmare distrugerea completă a palierului în cel mai scurt timp. Rulmenţii cer de aceea o îngrijire deosebită.

La rulmenţii noi, înainte de montare, se va îndepărta stratul de unsoare cu care au fost trataţi pentru a-i feri de rugină. Rulmenţii vechi de asemenea se vor curăţa de praf, unsori, etc. spălându-i numai cu benzină. In nici un caz nu se va folosi petrol sau motorină care au un efect dăunător asupra ungerii. Rulmenţii bine spălaţi şi absolut uscaţi se vor unge cu o unsoare corespunzătoare, umplând numai o treime din întregul spaţiu liber al palierului cu unsoare. O cantitate prea mare de unsoare, în afară de pierderea surplusului, solicită o muncă excesivă pentru frământarea lubrifiantului, ceea ce înseamnă nu numai o urcare a temperaturii prin frecarea internă a unsorii, ci şi o solicitare inutilă a acesteia.

O atenţie deosebită este cerută de modul de alimentare cu unsoare la rulmenţii care, din cauza locului unde sunt montaţi, sunt greu accesibili; de aceea ei sunt prevăzuţi cu staufere sau nipluri de ungere. In aceste cazuri cantităţile introduse sunt de controlat cu vigilenţă pentru ca rulmenţii să nu fie supraunşi, evitând astfel inconvenientele arătate mai sus.

Scanned with OKEN Scanner

Palierele care trebue să fie unse cu unsori consistente, de obiceiu, în afară de instalaţiile cu rulmenţi, nu au turaţii mari. Potrivit cu ideea ungerii corecte, consistenţa unsorii va fi cu atât mai mică, cu cât turaţia este mai mare. In aceeaşi proporţie va fi mai mică şi aderenţa acesteia. O unsoare prea consistentă sau prea aderentă va frâna în mod inutil turaţia palierului şi va necesita o forţă mai mare pentru funcţionare. In principiu se vor putea folosi unsori pe bază de săpun de calciu, luând în consideraţie celelalte condiţiuni de lucru.

După rolul maşinilor, palierele acestora pot avea temperaturi dela normal până la 180°C şi chiar mai mult. Din cauza conţinutului de apă a unsorilor fabricate pe bază de săpun de calciu, acestea nu pot fi folosite decât pentru temperaturi dela 40 ··· 60°C, iar pentru paliere mai calde vor veni în consideraţie numai unsori pe bază de săpun de sodiu.

Dispozitivul de ungere are o influenţă deosebită asupra alegerei unei unsori potrivite.

a) La staufere se pot folosi în general atât unsori de calciu cât şi acelea pe bază de săpun de sodiu. Acolo însă unde gresorul este la o distanţă oarecare dela locul de ungere şi este prevăzut cu o conductă, mai ales dacă aceasta are şi cotituri, se va folosi exclusiv unsoare de calciu cu o consistenţă cât mai redusă. Alegerea unsorii va mai fi influenţată la maşini prevăzute cu staufere şi de locul unde ele funcţionează. La maşini expuse frigului sau căldurii (fabrici de cherestea) se va folosi vara o unsoare de consistenţă mare şi iarna una de consistenţă redusă.

b) Maşini prevăzute cu aparate de ungere cu presiuni mecanice, care împing unsoarea cu ajutorul unei pompe prin mai multe conducte la locurile de ungere, cer de asemenea o unsoare de calciu de consistenţă redusă.

c) Paliere deschise, după cum sunt descrise mai sus, lucrând de obiceiu cu presiuni extreme, necesită în majoritatea cazurilor unsori în formă de brichete care pot fi de calciu sau de sodiu, având în vedere celelalte condiţiuni de lucru ale palierelor.

d) Ungerea rulmenţilor merită o atenţie deosebită. Nu numai fiindcă sunt paliere de precizie, dar şi fiindcă din punct de vedere al ungerii, ocupă singurul loc în sistemul de ungere „continue sau abundente“, la care o cantitate relativ mică de unsori trebue să îndeplinească rolul unei ungeri perfecte, în interval de timp mai îndelungat.

Scanned with OKEN Scanner

Deseori rulmenţii se află în maşini capsulate sau la locuri unde nu se poate ajunge fără demontarea maşinilor. Condiţia ce trebue să îndeplinească deci unsorile folosite este aceea de a avea în primul rând o stabilitate chimică cât mai mare, adică să reziste frământării şi celorlalte condiţiuni de lucru fără a se schimba structura moleculară, raportul între cantităţile de săpun şi uleiu mineral rămânând acelaşi în tot timpul întrebuinţării Ungerea corectă a bilelor care sunt lucrate la precizie de miimi de milimetri, reclamă o unsoare fabricată cu un uleiu superior de cea mai înaltă putere lubrifiantă.

Pentru ungerea rulmenţilor se folosesc atât unsori de calciu cât şi de sodiu, după principiile arătate mai înainte. Natura acestor produse nu permite însă alegerea unsorilor potrivite cu scopuri exclusive care să corespundă scopului special din toate punctele de vedere. Aşa de pildă o unsoare de calciu aduce cel mai mare folos la ungerea rulmenţilor şi anume: prin frecarea internă cea mai mică a moleculelor, frânarea cea mai redusă a mişcării bilelor sau rolelor. Totuşi s'a dovedit că astfel de unsori corespund numai pentru rulmenţi care lucrează la temperaturi până la 50°C, cu o turaţie de maximum 1800 t/m şi cu presiuni reduse. Pentru acest scop se va alege o unsoare fabricată cu un uleiu superior, având un punct de picurare între 95···100°C, conţinând minimum 0,6% şi maximum 2% apă, cu o consistenţă de cca 230···260 penetraţie lucrată.

Pentru rulmenţi care lucrează la temperaturi şi presiuni normale, însă la turaţii până la 3500 t/m, sau la temperaturi ridicate până la 130°C sau la presiuni mari, se va folosi unsoare pe bază de săpun de sodiu. Unsoarea pentru acest scop va fi fabricată cu un uleiu superior, va avea punct de picurare circa 150°, conţinutul de apă redus la „urme" şi consistenţa va fi în jurul la 260 ··· 290 penetraţie lucrată.

Rulmenţii lucrând la turaţii de peste 3500 t/m ar trebui să fie unşi, după teoria ungerii, cu o unsoare mai puţin consistentă. Totuşi practica a dovedit că la astfel de turaţii o unsoare mai puţin consistentă, având ca bază o cantitate mai mică de săpun, nu poate să lege în mod suficient de rezistent uleiul constituent contra forţei centrifuge, ivite la asemenea turaţii. De aceea s'a recurs la un compromis, folosindu-se o unsoare mai consistentă cu un raport potrivit între săpun şi uleiu, care deşi va frâna — prin consistenţă mai ridicată — mişcarea bilelor într'o măsură mai mare, va asigura însă omogenitatea unsorii în tot timpul

Scanned with OKEN Scanner

funcționării. Unsoarea întrebuințată în acest scop va conține un uleiu superior cât se poate de fluid.

Unsorile de calciu, deși resping apa, nu sunt complet impermeabile. La sisteme de ungere întrerupte (staufere), unde această unsoare are de îndeplinit rolul ei numai pentru o vreme scurtă, ea va rezista suficient apei. La sistemul unei ungeri continue, cum este cazul la rulmenți sau paliere mari, deschise, unsoarea de calciu va absorbi apa în cantități din ce în ce mai mari, până ce va pierde complet puterea lubrifiantă, descompunându-se. Deci nu numai unsorile de sodiu, care sunt emulsionabile, nu vor veni în considerare la rulmenți care lucrează cald, sunt răciți și pot avea acces de apă, dar nici unsorile de calciu nu vor corespunde, din motivele arătate mai sus. Pentru aceste locuri de ungere se vor obține rezultatele cele mai bune cu unsori speciale lucrate pe bază de săpun (Al, Pb, Zn, etc.). Asemenea unsori sunt complet impermeabile și extrem de rezistente contra celor mai mari presiuni.

Starea mecanică a palierelor influențează alegerea unei unsori potrivite în sensul că la un palier uzat vibrațiunile arborelui fiind mai puternice, este nevoie de o unsoare mai consistentă, care să reziste mai bine șocurilor ivite. Această situație se referă mai ales la palierele de alunecare.

După cum se vede din cele de mai sus, nu posedăm încă o unsoare consistentă care să corespundă tuturor cerințelor unui palier. Experiențele se continuă cu asiduitate în laboratoarele de specialitate din U.R.S.S., prin utilizarea unsorilor pe bază de săpunuri de bariu și litiu, cât și prin utilizarea uleiurilor sintetice pe bază de siliconi.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL III

FRECAREA ȘI UNGEREA

Rolul materialelor de uns este de a micșora frecarea care ia naștere între părțile mobile ale mecanismelor și mașinilor. Pierderea prin frecare depinde de construcția mașinii și de sistemul transmiterii energiei și diferă dela o instalație la alta. Pierderile de energie sunt deosebit de mari în fabricile textile.

1. Definiție

Prin *frecare* se înțelege forța care se opune mișcării reciproce de alunecare a două corpuri și care prin aceasta consumă lucru. Forța necesară pentru a învinge această rezistență, numită forța de frecare R, este în practică diferența între lucrul depus A_1 și lucrul folosit A_2:

$$R = A_1 - A_2$$

Formula cea mai simplă pentru frecarea prin alunecare a două suprafețe netede este dată, în absența oricărui lubrifiant, de legea lui Coulomb:

$$R = \mu P$$

în care R este forța de frecare, P presiunea totală exercitată asupra corpului care alunecă și μ coeficientul de frecare; acesta depinde de natura materialului din care sunt construite cele două corpuri.

Se disting trei feluri de frecări: a) frecarea uscată; b) frecarea semi-uscată sau ungerea necompletă; c) frecarea lichidă sau ungerea completă.

a) *Frecarea uscată* are loc atunci când piesele metalice alunecă una pe alta în lipsa oricărui lubrifiant. Așa se întâmplă de exemplu în cazul frânelor dela roțile vagoanelor. In aceste condițiuni se desvoltă o cantitate mare de căldură și suprafețele metalice sufere o uzură însemnată.

La frecarea uscată, μ depinde nu numai de materialul din care sunt construite corpurile, ci și de felul cum sunt lucrate

suprafețele acestora, de vitesa de alunecare, de temperatură, de deformare, etc.

b) *La frecarea semi-uscată,* pătura de uleiu care separă cele două piese, este foarte subțire și pe alocuri întreruptă.

Acest din urmă caz se produce atunci când pătura de uleiu sau unsoare ce se găsește între suprafețele care se freacă, nu prezintă destulă stabilitate. Grosimea și rezistența sa sunt prea mici în raport cu condițiile exterioare (presiune, temperatură, iuțeală) pentru a permite stabilirea completă și permanentă a unui film continuu de lubrifiant.

La acest fel de frecare, valoarea lui μ este influențată și de straturile limită de lubrifiant, orientate, influența suprafețelor rămânând în parte valabilă.

c) Când are loc *frecarea lichidă,* cele două suprafețe metalice sunt despărțite de către o pătură continuă și destul de groasă de lichid, astfel încât nu vin în contact una cu alta. In acest caz, frecarea se reduce la rezistență datorită păturilor de lichid, iar suprafețele metalice nu sufere o uzură apreciabilă. Influența straturilor limită ale suprafețelor metalice, care intervenea în primele două cazuri, este acoperită în acest caz de comportarea lubrifiantului.

Iată valorile lui μ:

frecare uscată	0,1··· 0,7
frecare semi-uscată (ungere necompletă)	0,005···0,100
frecare fluidă (ungere completă)	0,0001···0,005

Frecarea la mașini neunse s'a considerat ca rezultatul roaderii particulelor proeminente, microscopice și ultramicroscopice, de pe suprafața corpurilor tari, chiar la acelea al căror aspect exterior este complet neted.

Totuși în practică frecarea între suprafețele perfect polizate și șlefuite, chiar atunci când aceste suprafețe sunt absolut curate, poate fi mult mai mare decât între suprafețe mai puțin fine. Așa de exemplu, dacă se presează două plăci de sticlă perfect plate și curate, așezate una peste alta, și se încearcă deplasarea uneia față de cealaltă, puterea de aderență între ele este așa de mare încât cere un efort deosebit pentru această deplasare, iar dacă încercăm să ridicăm una din plăci, se ridică și cealaltă, dacă nu este fixată. Efortul necesar este destul de mare. Același fenomen se observă și cu plăci de metal bine polizate.

Aderența dintre suprafețele de contact crește cu temperatura; la temperaturi mai joase decât cea de topire și la presiuni

Scanned with OKEN Scanner

relativ mici, se pot obține „sudări" între metalele care vin în contact și chiar formări de aliaje. Dacă se apasă suprafețele bine polizate, dar necurățite de impuritățile absorbite din atmosferă, atunci fără a ridica temperatura se poate obține o mărire sau o micșorare a efectului de aderență. Aceasta depinde de natura substanțelor ale căror suprafețe vin în contact și de caracterul impurităților.

Aliajul metalelor și a altor corpuri dure se explică prin aceea că la presare, suprafețele lor de contact se apropie atât de mult încât intră în sfera de atracție reciprocă a moleculelor dela suprafața metalului. Această sferă de atracție cuprinde o distanță până la 50 milimicroni.

In orice caz, cu cât suprafețele sunt mai șlefuite, cu atât mai multe puncte intră prin presare în sfera de atracție moleculară reciprocă.

Privite prin prisma cunoștințelor fizice moderne, proprietățile materialelor nu sunt altceva decât rezultatul influenței reciproce a forțelor moleculare și intermoleculare, de natură electrică. Acestea la rândul lor trebue raportate la numărul, așezarea și iuțeala de mișcare a electronilor în construcția atomilor și, mai departe, a moleculelor. De aceea cunoașterea construcției moleculare a materiei este o condiție esențială pentru lămurirea mulțumitoare a proprietăților materialelor. Schimbul de forțe între suprafețele a două corpuri care se freacă a fost explicat prin teoria asupra valențelor limită. După această teorie, suprafețele metalice creează în jurul lor un câmp de forțe.

Un asemenea câmp de forțe poate fi rezultat din aceea că forțele intervenite între moleculele din interiorul metalelor se anulează reciproc, în timp ce în stratul limită cel mai exterior rămâne, încă eficace un rest de forțe care influențează asupra stratului de molecule cu care vine în contact. Deci și la suprafețele metalice cele mai bine lustruite este totdeauna posibil un schimb de electroni, atunci când aceste suprafețe vin în contact, schimb care tinde spre o modificare în orientarea atomilor și a moleculelor suprafețelor. In mod natural, atomii suprafețelor metalice opun o rezistență tendinței acesteia de a li se schimba orientarea, rezistență cu atât mai mare, cu cât legăturile dintre ei sunt mai puternice. Rezistența aceasta, se va repercuta asupra mișcării celor două corpuri ale căror suprafețele sunt în contact și va avea ca urmare o cheltuială mai mare de energie pentru învingerea ei și menținerea constantă a stării de mișcare, cu alte cuvinte o forță de frecare mai mare.

Frecarea trebue privită ca o rezistență la atracția moleculelor de suprafață în punctele cele mai apropiate ale celor două suprafețe care se deplasează una față de cealaltă. In numeroasele cazuri din practică, coeziunea asperităților a două suprafețe care se mișcă și care nu sunt niciodată

Scanned with OKEN Scanner

absolut curate, nu joacă decât un rol secundar în mecanismul frecării. Am văzut că energia de coeziune intermoleculară a particulelor corpurilor tari, în special la metale, este foarte mare.

Rolul materialului de uns constă în aceea că desparte cu un asemenea strat suprafețele tari care se deplasează una față de cealaltă, încât frecarea între acest strat și suprafețele metalice să fie mult mai mică.

Introducerea unui strat de lubrifiant între suprafețele metalice dă loc, după condițiile realizate în mecanism, la două feluri de ungere: ungerea completă sau vâscoasă și ungerea incpomletă sau semi-uscată.

Lubrifianții trebue să posede proprietatea de a umezi suprafețele supuse frecării, să adere la ele, și astfel să dea naștere la suprafețe noi de frecare; o frecare directă are loc în acest caz între particulele materialului de uns.

Afară de proprietatea de aderență la suprafețele unse, aceste produse trebue să aibe și proprietatea de a persista într'un strat relativ gros la presiunile care au loc în centrul frecării și să aibe o frecare interioară minimă, mult inferioară frecării suprafețelor neunse.

Un lichid care nu posedă o frecare interioară, iar particulele lui sufere deplasări una față de cealaltă fără niciun fel de rezistență, este un lichid „ideal". Intr'un lichid real, deplasările între particule se fac prin opunerea unei rezistențe. Această proprietate depinde de forța de coeziune intermoleculară asemenea frecării exterioare a suprafețelor.

Se presupune că mobilitatea unui lichid se datorește schimbării poziției relative a atomilor legați chimic între ei. Dacă privim un lichid din punct de vedere molecular-cinetic, ca fiind compus din molecule oscilând în jurul unui punct mediu de echilibru, variabil și el din timp în timp, atunci frecarea interioară a unui lichid se poate explica printr'un schimb cantitativ de mișcare între diferite molecule.

Frecarea interioară a lichidelor se definește ca *viscozitate*. De obiceiu aceste două înțelesuri se confundă. Este mai just să se privească frecarea interioară sub un aspect mai larg, ca suma rezistențelor opuse mișcării particulelelor unui lichid, una față de altă (sau a unui corp plastic), independent de mecanismul acestei mișcări.

Viscozitatea în acest caz nu reprezintă decât o parte a frecării interioare a lichidului, în condiția unui curent laminar, când frecarea interioară nu variază în funcție de vitesa de scurgere. Uneori viscozității i se zice viscozitate r e a l ă, spre deosebire de viscozitatea a p a r e n t ă sau structurală.

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul frecării interioare sau a viscozității este o constantă fizică și una din caracteristicele de bază ale lichidelor omogene (adică ale lichidelor reprezentând o substanță chimică sau un amestec de substanțe chimice ca și soluțiile moleculare reale ale corpurilor solide în lichid. In cazurile din urmă viscozitatea amestecului sau a soluției depinde de cantitatea substanței disolvate).

Legile frecării interioare ale unui lichid normal au fost studiate pentru prima oară de Newton. El a emis principiul că dacă între două suprafețe orizontale, solide, paralele, se pune un strat de lichid și dacă se mișcă suprafața superioară într'un anumit sens cu o vitesă constantă, atunci stratul de lichid care vine în contact direct cu suprafața mobilă se va mișca în același sens și cu aceeași vitesă. Straturile mai îndepărtate se vor mișca și ele în același sens, antrenate de straturile precedente, dar cu vitese descrescânde, pe măsură ce stratul respectiv e mai îndepărtat de suprafața mobilă și deci mai aproape de suprafața fixă. In fine, stratul în contact direct cu suprafața fixă rămâne și el imobil.

Măsura frecării interioare a lichidului (coeficientul de viscozitate) este egală numeric cu puterea care acționează tangențial asupra unui cm^2 de suprafață a uneia din suprafețele paralele distanțate între ele cu un cm, spațiul fiind umplut de lichidul cercetat, și când una din suprafețe se deplasează față de cealaltă cu o vitesă de un cm pe secundă. Dacă această putere este egală cu o dină, atunci viscozitatea lichidului este egală cu un *poise*. „Poise" este unitatea de măsură absolută a viscozității sau valoarea viscozității absolute *dinamice*.

In afară de viscozitatea dinamică mai există viscozitatea *cinematică*, reprezentând raportul viscozității dinamice la densitate. Viscozitatea cinematică este și ea o măsură absolută a viscozității, căci valoarea ei se determină integral prin două constante absolute ale lichidului dat și anume viscozitatea lui dinamică și densitatea la temperatura dată. Unitatea viscozității cinematice este un *stocks* (adică un poise împărțit la densitate, la temperatura dată).

In afară de valorile absolute ale viscozității se mai fac determinări relative ale acestei valori. In asemenea cazuri, viscozitatea lichidului analizat se compară cu viscozitatea cunoscută a unui alt lichid (de cele mai multe ori a apei) și se exprimă printr'o unitate relativă sau convențională a viscozității.

Pentru determinarea viscozității există aparate speciale, viscozimetre, în care se măsoară timpul de scurgere al lichidului printr'un capilar sau rezistența la deplasare a unui corp solid prin lichid. Metodele de determinare ale viscozității vor fi arătate în alt capitol.

Scanned with OKEN Scanner

2. Teoria hidrodinamică a ungerii

Ținând seamă de cele spuse mai sus în privința deplasării a două suprafețe solide între care se găsește un lichid, Petrov și Reynold au emis teoria hidrodinamică a ungerii, desvoltată și precizată apoi de alți cercetători, printre care Jukowski și Ceaplâghin. Această teorie decurge din presupunerea că între suprafețele unse există un strat de lichid de o asemenea grosime încât în afară de straturile de unsoare care vin în contact direct cu suprafețele în mișcare, legate de câmpurile de forță ale acestor suprafețe, mai există un strat absolut liber de influență a acestor câmpuri de forță și supus complet legilor hidrodinamice.

Formula propusă de Petrov era următoarea:

$$\mu = \frac{z\ v}{h\ P_m}$$

în care μ este coeficientul de frecare,
z = viscozitatea dinamică a materialului de uns,
v = vitesa relativă a suprafețelor de frecare,
h = grosimea stratului de material de uns între suprafețele de frecare și
P_m = presiunea maximă medie care se exercită pe suprafețele în frecare, adică sarcina (încărcătura) în kg/mm².
Coeficientul de frecare μ, este proporțional cu vitesa și cu viscozitatea dinamică a materialului de uns și invers proporțional cu grosimea stratului de unsoare. De asemenea coeficientul de frecare μ reprezintă raportul puterii de frecare la încărcătură.

Deoarece în cele mai multe cazuri, pentru o anumită mașină, presiunea și vitesa de rotație sunt mai mult sau mai puțin constante, mărimea frecării nu este determinată decât de proprietățile uleiului.

Să examinăm pe fiecare dintre factorii care influențează grosimea păturii de uleiu:

— Constanta capilară permite uleiului să pătrundă în spațiul dintre arbore și palier sau dintre diferitele piese. Cu cât constanta capilară are o valoare mai coborîtă, cu atât tendința uleiului de a pătrunde în aceste spații, este mai mare.

— Vitesa de rotație determină forța de antrenare a uleiului. Pentru una și aceeași iuțeală de rotație, cantitatea uleiului antrenat crește odată cu viscozitatea. In adevăr, arborele antrenează pătura de uleiu care se găsește în imediata vecinătate, această

Scanned with OKEN Scanner

primă pătură, pusă în mișcare, antrenează pe următoarea și tot așa mai departe, tot uleiul este pus în mișcare. Dacă uleiul ar avea o viscozitate foarte mică, nu ar putea fi pus în mișcare prin antrenare.

Pe de altă parte, cu cât presiunea crește, grosimea păturii de uleiu scade.

Dar vitesa și viscozitatea nu influențează numai în mod indirect ungerea, determinând grosimea păturii de uleiu. Ele intervin și direct în formula lui Petrov, care stabilește mărimea frecării. In cazul acesta din urmă s'a văzut că frecarea este proporțională cu vitesa de rotație și cu viscozitatea. In cele două cazuri considerate, influența viscozității și a vitesei de rotație se manifestă în sens invers. Pe de o parte pentru a reduce cât mai mult frecarea, ar urma, — conform formulei lui Petrov, — să se aleagă o viscozitate și o vitesă de rotație cât mai mică. Pe de altă parte, pentru a asigura o grosime suficientă a păturii de uleiu, este necesar ca valorile viscozității și ale vitesei să nu scadă sub o anumită limită. Intre aceste condiții extreme trebue aleasă o valoare intermediară limită, optimă atât pentru viscozitate cât și pentru vitesa de rotație.

Dacă presiunea este mare și vitesa mică, uleiul trebue să fie mai vâscos decât în cazul când presiunea este mică și vitesa mare. Dar viscozitatea mai intervine și în alt mod în cazul ungerii lichide.

Studiindu-se trecerea dela regimul laminar la acel turbulent, s'a constatat că vitesa critică de trecere este proporțională cu viscozitatea lichidului. In cazul lichidelor puțin vâscoase, vitesa critică fiind mică, regimul turbulent se va produce foarte repede. In cazul lichidelor cu viscozitate mare, vitesa critică fiind mare, regimul laminar se va menține mai mult timp. S'a mai stabilit pentru cazul scurgerii unui lichid printr'un tub, formula:

$$V = K \frac{v}{d.r}$$

în care vitesa critică V este proporțională cu viscozitatea lichidului v, și invers proporțională cu densitatea d și cu raza tubului r. De aci rezultă că viscozitatea este un factor de stabilitate a regimului laminar și prin urmare a ungerii complete.

La o sarcină constantă, ungerea perfectă nu se stabilește decât dacă vitesa depășește o anumită valoare. Această valoare este tocmai aceea care comunică peliculei de uleiu o presiune interioară destul de mare ca să suporte apăsarea care se exercită

asupra arborelui. Pentru a se înțelege mai bine acest lucru, se consideră un arbore care se găsește într'un palier. Deoarece raza arborelui are totdeauna o dimensiune puțin inferioară razei corespunzătoare a palierului, rămâne în jurul arborelui un spațiu foarte mic. In acest spațiu se introduce uleiul.

Când arborele este nemișcat, din cauza apăsării pe care o suportă, el apasă în jos tinzând să elimine pătura de uleiu care îl separă de palier. Când însă arborele este în mișcare, el antrenează o parte din uleiu. Uleiul antrenat sufere în regiunea a-b o compresiune care atinge valoarea maximă în punctul b, iar dela b înainte presiunea scade. Pătura de uleiu astfel comprimată susține arborele, realizând în acest mod condițiile gresajului lichid.

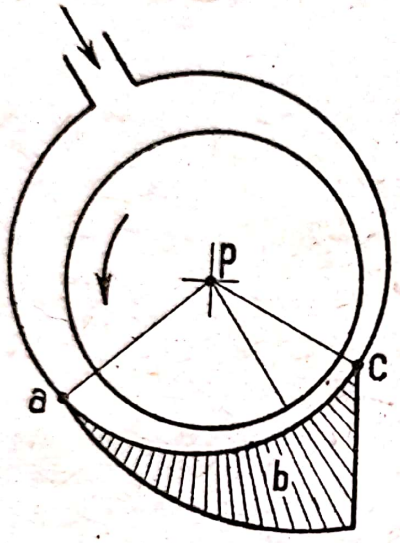


Fig. 16

Din exemplul precedent s'a văzut că uleiul este antrenat de suprafața care se mișcă. Cu cât vitesa de rotație este mai mare, cu atât și forța de antrenare este mai însemnată. Pentru una și aceeași vitesă, cantitatea de uleiu antrenată este cu atât mai mare cu cât viscozitatea sa este mai ridicată.

Până în prezent, de câte ori s'a discutat chestiunea viscozității unui uleiu, s'a înțeles viscozitatea la temperatura de lucru. Când însă o mașină este pusă în funcțiune, temperatura în paliere crește din cauza frecării, până ajunge în regimul constant. Paralel cu creșterea temperaturii are loc o scădere a viscozității.

Prin urmare, orice lubrifiant prezintă o viscozitate mai redusă în cazul regimului normal decât în momentul punerii în funcțiune. Scăderea viscozității, când temperatura crește, poate să fie destul de simțitoare, astfel încât în unele cazuri să nu mai asigure existența păturii intermediare de uleiu. Un uleiu va fi prin urmare cu atât mai potrivit pentru ungere, cu cât variația viscozității sale, în funcție de temperatură, va fi mai mică.

Studiul variației viscozității în funcție de temperatură este dat la Capitolul V, Materii prime, Uleiuri minerale.

Tot același caz de ungere completă în care se aplică numai legile hidrodinamice, ilustrează și formula lui Walger:

$$\mu = k \sqrt{\frac{\eta\, v}{P}}$$

în care μ = coeficientul de frecare

k = constantă, care depinde de felul palierului (2,4 pentru paliere cu joc mare, 3,8 pentru paliere cu joc mic),
η = viscozitatea dinamică, în poise,
v = vitesa unghiulară în $sec^{-1} = n/9{,}55$,
P = presiunea medie a suprafeţelor, în $dine/cm^2$.

Şi aci se presupune că în stratul de unsoare se desvoltă numai presiuni hidrodinamice, care preiau întreaga sarcină a părţilor în frecare, fără nicio uzură.

In acest fel teoria hidrodinamică tratează numai cazurile „frecării lichide complete", care au loc la deplasarea lichidelor prin conducte, iar în centrele de frecare, numai în cazul condiţiunilor favorabile, când raportul viteselor, presiunii şi proprietăţilor materialului de uns asigură prezenţa unui strat suficient de gros de unsoare între suprafeţele în mişcare. Aceste condiţiuni în care poate lucra un lubrifiant nu înglobează însă toate cazurile întâlnite în practică.

Pentru cazurile ungerii în „straturi-limite" sau a ungerii „semi-uscate" nu s'au formulat nici un fel de teorii şi însuşi mecanismul ungerii în aceste condiţii nu a fost bine lămurit până în ultimul timp. De aceea teoria hidrodinamică se folosea în toate cazurile când trebuia hotărîtă întrebuinţarea cutărui sau cutărui material de uns. Petrov presupunea existenţa frecării exterioare între suprafeţele unse şi lubrifiant. S'a stabilit însă că o lipire intimă a unsorii care vine în contact direct cu suprafeţele unse, formează una din condiţiunile de bază ale acţiunii ei. Coeficientul de frecare reprezintă raportul dintre puterea de frecare şi încărcătură, iar puterea de frecare depinde de viscozitatea materialului de uns.

In urma cercetărilor viscozimetrice asupra lichidelor s'a constatat că coeficienţii frecării interioare a unsorilor plastice sunt mult mai mari decât coeficienţii de frecare interioară a uleiurilor de uns.

In cazurile când unsoarea plastică este compusă din uleiu de uns îngroşat cu un component solid oarecare, coeficientul frecării interioare a unui asemenea material este mai mare decât coeficientul de frecare interioară a fazei lichide. De aceea din punctul de vedere al teoriei hidrodinamice a ungerii, unsorile plastice, în privinţa consumului de energie al mecanismelor sunt mai puţin rentabile decât uleiurile de uns. In consecinţă, unsorile plastice au căpătat importanţa unor surogate de lubrifianţi care se întrebuinţează numai în cazurile de extremă necesitate, adică atunci când întrebuinţarea uleiurilor de uns devine imposibilă. Aşa de exemplu se recomandă întrebuinţarea unsorilor plastice pentru ungerea palierelor deschise de tot felul, unde uleiul de uns nu s'ar fi putut menţine, sau în fabricile unde stropirea uleiului ar putea provoca de asemenea murdărirea produsului. S'a considerat de asemenea posibilă întrebuinţarea unsorilor plastice acolo unde uşurinţa manipulaţiei acopere surplusul consumului de energie. In acest caz avem posibilitatea de a încărca mai rar cutia cu unsoare şi de a reduce controlul uleiului în ungătoare. In general prin teoria hidrodinamică s'a ajuns la concluzia că unsorile plastice trebue înlocuite cu lubrifianţi lichizi acolo unde este posibil. La construirea maşinilor şi mecanismelor noi s'a căutat a se asigura posibilitatea întrebuinţării uleiului de uns în locul unsorilor plastice.

Scanned with OKEN Scanner

Teoria hidrodinamică însă cuprinde numai cazurile frecării lichide. In practică, o asemenea frecare nu poate avea loc totdeauna. In asemenea cazuri legile care decurg din teoria hidrodinamică, nu-şi pierd valoarea, deoarece în cazurile frecării semilichide, elementele de frecare lichidă predomină elementele de frecare uscată. Numai în cazurile frecării semi-uscate, care se consideră deja ca indice al unei stări anormale, deoarece elementele de frecare se însumează pe seama contactului direct al suprafeţelor în frecare, legile deduse din teoria hidrodinamică îşi pierd valoarea. Toate aceste păreri s'au emis fără însă să se cunoască bine natura fenomenelor care au loc la ungere în zona care vine în contact direct cu suprafeţele unse. Foarte adeseori legile care decurg din teoria hidrodinamică nu se confirmă experimental. In asemenea cazuri, se caută motive în greşeli sau inexactităţi ale metodei experimentale.

Spre sfârşitul veacului trecut s'a observat că pe măsură ce se înrăutăţeau condiţiunile de formare a stratului liber de ungere între suprafeţele ce se freacă, diferenţa efectului real dintre unsorile plastice şi cele lichide se micşora. In cazurile frecării statice, când formarea unui asemenea strat este în general imposibilă, uleiul este înlocuit cu un lubrifiant plastic. Stratul de lubrifiant între suprafeţele de frecare se formează în urma acţiunii absorbante care ia naştere în timpul mişcării unei suprafeţe faţă de cealaltă.

Din teoria formulată de Petrov se poate deduce că grosimea stratului de lubrifiant este direct proporţională cu vitesa şi invers proporţională cu presiunea. Când vitesa este egală cu 0, grosimea stratului trebue să fie şi ea egală cu 0. In realitate însă, dacă suprafeţele au fost unse înainte de a fi încetat mişcarea, între ele mai rămâne un strat oarecare de unsoare, care va fi cu atât mai mare cu cât lubrifiantul are proprietatea mai accentuată de a adera la suprafeţele unse şi cu cât presiunea va fi mai mică.

In asemenea cazuri unsorile plastice asigură mai bine menţinerea acestui strat decât lubrifianţii lichizi. Astfel s'a dovedit că pentru a pune în mişcare un vagon de cale ferată, efortul de tracţiune în cazul ungerii cu lubrifiant lichid este în mediu de 8,5 kg/t, iar în cazul ungerii cu o unsoare plastică e numai de 5,8 kg/t. O diferenţă deosebit de mare se observă la întrebuinţarea uleiurilor minerale şi vegetale de aceeaşi viscozitate. La o frecare lichidă totală coeficienţii de frecare erau apropiaţi, dar în condiţiunile în care frecarea lichidă nu era complet asigurată, coeficienţii uleiurilor vegetale erau mult mai mici decât ale celor minerale.

Scanned with OKEN Scanner

3. Onctuozitatea sau puteréa de ungere

In anul 1908 s'a arătat că proprietatea uleiului de a unge depinde de ceva încă necunoscut şi care nu intră în cadrele teoriei hidrodinamice. Această proprietate a fost denumită cu termenul *onctuozitate*. S'a definit onctuozitatea ca totalitatea proprietăţilor uleiului care în aceleaşi condiţii de lucru şi la aceeaşi viscozitate dă coeficienţi de frecare mecanică diferiţi. Cu cât coeficientul de frecare mecanică este mai mic, pentru o viscozitate dată a uleiului, cu atât este mai mare onctuozitatea lui. Această formulare este de fapt o constatare că există anumite proprietăţi ale lubrifianţilor care în starea actuală a cunoştinţelor nu pot fi bine definite ştiinţific.

Diverse metode pentru definirea onctuozităţii

S'a încercat mai întâi să se definească onctuozitatea prin diverse măsurători, luându-se ca punct de plecare tensiunea superficială, capilaritatea şi adeziunea.

a) *Tensiunea superficială* este forţa care tinde să micşoreze suprafaţa liberă a unui lichid faţă de mediul înconjurător şi să strângă lichidul sub formă de picături. La uleiuri deosebim:

1. tensiunea superficială faţă de aer sau alte gaze;

2. tensiunea superficială faţă de alte lichide cu care nu sunt miscibile, de exemplu apa şi uleiul;

3. tensiunea superficială faţă de corpuri solide şi în special suprafeţe metalice.

Măsurarea tensiunii superficiale a uleiurilor faţă de aer nu prezintă mare interes în cazul ungerii. Insă din cauză că toate metodele de măsurătoare ale tensiunii superficiale a materialelor de uns faţă de metale nu au dat rezultatele dorite, s'a recurs de multe ori la măsurarea acesteia faţă de aer şi apă.

Studiile asupra răspândirii uleiului pe apă au arătat că numai acele uleiuri formează o peliculă subţire la suprafaţa apei, ale căror molecule conţin grupe active (COOH, OH, etc.) care în mod obişnuit măresc solubilitatea uleiurilor în apă. Răspândirea uleiului pe suprafaţa apei se produce pentrucă grupele active au afinitate pentru apă, pe când lanţul hidrocarbonic are tendinţa de a veni în contact cu lanţurile de acelaşi gen. Astfel moleculele deia suprafaţă se orientează în aşa fel încât suprafaţa externă este compusă din partea hidrocarbonică a moleculei, iar toate grupele active sunt îndreptate în jos către suprafaţa apei. Radicalii carboxili, oxidrili, având afinităţi pentru apă, tind să se disolve în ea, în timp ce lanţurile hidrocarbonice ale moleculelor, împiedecând disolvarea totală a moleculei, le menţin la suprafaţă formând o peliculă nouă din lanţuri hidrocarbonice.

Analog orientării la suprafaţa apei se produce şi orientarea moleculelor active de absorpţie şi la alte suprafeţe, în special la suprafeţele metalice ale elementelor de maşini în frecare.

Din numeroasele tabele întocmite pentru uleiuri şi amestecuri de uleiuri cu alte substanţe, s'a observat următoarele, în cazul uleiu/aer:

Scanned with OKEN Scanner

α) tensiunea superficială cea mai mare o prezintă mercurul cu 547 dine/cm², apoi apa cu 68,7 dine/cm²; glicerina cu 64,7 dine/cm²; uleiurile minerale cu 30···35 dine/cm² în raport cu viscozitatea crescândă, iar uleiurile vegetale şi grăsimile animale, între 28···36 dine/cm².

β) tensiunea superficială a unui corp scade când i se adaugă o substanţă care are o tensiune superficială mai mică faţă de mediul înconjurător.

Aceste substanţe care micşorează tensiunea superficială sunt totdeauna atrase către suprafaţa lichidului (a uleiului), iar cele care au tendinţa de a mări tensiunea superficială sunt împinse către interior. Substanţele care micşorează tensiunea superficială a uleiurilor sunt săpunurile, acizii graşi, grafitul coloidal şi alte substanţe active.

Din punctul de vedere al frecării şi ungerii, tensiunea superficială cea mai interesantă este aceea dintre lubrifiant şi suprafaţa metalică. Un film unguent se va forma pe metal cu atât mai uşor, cu cât tensiunea superficială a lichidului va fi mai mică. Când tensiunea superficială este mare, lichidul rămâne sub formă de picături şi nu udă suprafaţa. Aşa este cazul apei care pe o suprafaţă metalică curată se strânge în picături. Lichidul care se întinde pe metal are o tensiune superficială mică faţă de el, şi deci putere mare de a uda şi adeziune. S'a încercat a se măsura această valoare, însă încercările practice nu au fost concludente.

Multă vreme s'a crezut că o tensiune superficială scăzută ar produce o împrăştiere a uleiului şi prin urmare o mai bună pătrundere în spaţiile libere.

Măsurătorile făcute au arătat însă că tensiunile superficiale ale diferitelor uleiuri sunt foarte apropiate (30···32 dine/cm²).

Anumite uleiuri de calitate superioară au o tensiune superficială mai ridicată decât altele, de calitate cu mult inferioară. Tensiunea superficială a uleiurilor nu poate să dea prin urmare indicaţiuni asupra calităţii sale.

De altfel, singură această valoare a tensiunii superficiale nu explică încă onctuozitatea. In afară de acest factor, la formarea filmului de unsoare pe metal şi la păstrarea lui mai intervin şi alte fenomene fizice şi fizico-chimice.

b) Dipolmomentul. După părerile, unora încărcările sarjelor electrice conţinute într'o moleculă, suferă o anumită deplasare sub influenţa unui câmp electric. In stare nepolarizată, centrele de gravitate electrică ale moleculelor nepolare coincid. Prin intervenţia unui câmp oarecare de forţe, ele se despart, se polarizează şi molecula are atunci un moment electric indus, a cărui valoare este dată prin produsul dintre încărcarea electrică şi distanţă. Acest produs se formează numai prin deformarea încărcării electrice. Această deformare reciprocă a încărcării electrice între molecule vecine duce la o atracţie a lor şi cu cât molecula se îndepărtează de forma sferică, — ceea ce este probabil cazul pentru hidrocarburi, — cu atât mai mult apare o tendinţă pentru deformarea prin polarizare. Pe lângă moleculele nepolare ale hidrocarburilor, care se polarizează numai sub influenţa unui câmp electric vecin, mai există şi substanţe care, conţinând aşa numite părţi active, au o moleculă permanent polarizată. Astfel de molecule sunt de ex. grăsimile animale şi vegetale. Ele se numesc molecule polare (dublu polare sau dipolare) şi existenţa lor se explică prin împărţirea neegală a sarcinilor electrice, care provin din intrarea unui atom de oxigen în compoziţia grăsimilor, sau a unui atom de sulf, clor, fosfor, etc. în combinaţii artificial activate. Măsura polarizării lor este dipolmomentul, care se exprimă prin produsul permanent dintre încărcarea electrică şi distanţa între încărcări.

Scanned with OKEN Scanner

Când centrele de gravitate ale acestor sarcini electrice ale unei molecule coincid, în lipsa unui câmp electric exterior, atunci molecula este nepolară, cu alte cuvinte ea este construită simetric din punct de vedere electric. De aci rezultă că moleculele polare sunt electric nesimetrice.

Polarizarea provenită din deformare este independentă de temperatură. Polarizarea de orientare care este dată de mărimea dipolmomentului permanent, este dependentă de temperatură. In moleculele electric simetrice, ca de ex.: metanul, tetraclorura de carbon, bioxidul de carbon, bisulfura de carbon, acetilena, etilena, benzenul, difenilul, ciclohexanul, decalina, nu avem dipolmoment. Moleculele asimetrice au un dipolmoment şi acesta este cu atât mai mare, cu cât centrele de gravitate ale sarcinilor pozitivă şi negativă sunt mai îndepărtate una de cealaltă. Dipolmomentul este

$$\mu = Z.10^{-18}$$

Dăm mai jos câteva dipolmomente:

Valorile lui Z:

Alcool metilic	Z = 1,65
Alcool etilic	1,74
Fenol	1,71
Acetonă	2,71
Nitrobenzen	3,80
Benzen	0
Toluen	0,40
Clorură de metil	1,89
Apă	1,50...1,80
Acizi graşi	1,50
Acetonitril	3,50
Anilină	1,55
Uleiuri minerale rafinate	0,10

Este probabil că moleculele polare se asociază astfel ca momentul lor total să fie mai mic decât momentul fiecărei molecule, prin atracţia sarcinilor opuse şi neutralizarea lor.

Se admite că moleculele polare au tendinţa de a fi adsorbite pe câmpurile de forţă ale plăcilor metalice. De aci importanţa lor în ce priveşte aderenţa de metal şi deci la procesul de ungere.

Adsorbindu-se la suprafaţa metalului uns, moleculele active se lipesc de metal prin grupele lor polare, iar lanţurile hidrocarbonice dau naştere la o suprafaţă nouă. Ca urmare a marei lor flexibilităţi şi mobilităţi, ele dau naştere la suprafeţe perfect drepte între care frecarea este foarte redusă. Prin studiul cu raze Röntgen, cât şi prin alte măsurători s'a stabilit că orientarea moleculelor active se întinde mult mai departe de limitele peliculei monomoleculare.

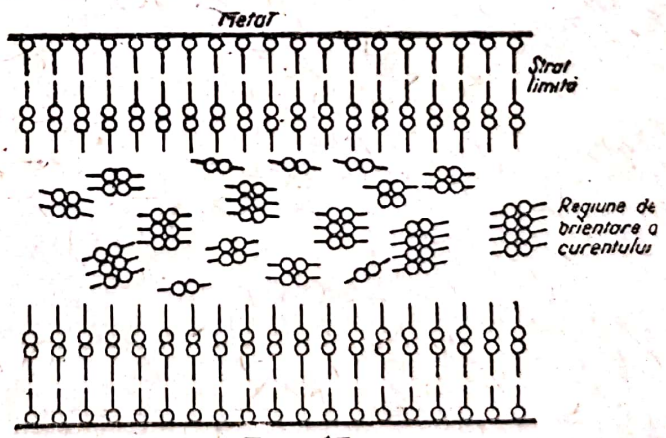


Fig. 17

Legătura dintre grupele active ale moleculelor este mult mai puternică decât între lanţurile hidrocarbonice şi de aceea, la o deplasare a suprafeţelor între care se găseşte lubrifiantul, acesta se deplasează în straturi de grosime bimoleculară. Frecarea se produce între suprafeţele formate din părţile hidrocarbonice ale moleculelor, ale căror câmpuri sunt slabe şi deci frecarea scade simţitor. Moleculele hidrocarbonice neactive se supun şi ele

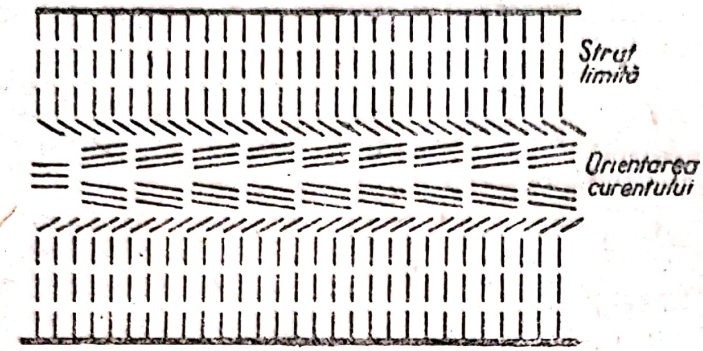


Fig. 18

câmpului de forţă al metalului însă se orientează în straturi de grosime monomoleculară. Orientarea pătrunde, pe o distanţă de 150 rânduri de molecule şi chiar mai mult.

Totuşi dipolmomentul nu este nici el o măsură suficientă pentru aderenţă şi nici pentru a exprima efectul ungerii. Căci în acest caz apa, după cum se vede în tabela de mai sus, ar fi un bun material de uns, ceea ce nu este cazul în realitate, iar tetraclorura de carbon care are bune proprietăţi de aderenţă, nu ar veni în consideraţie.

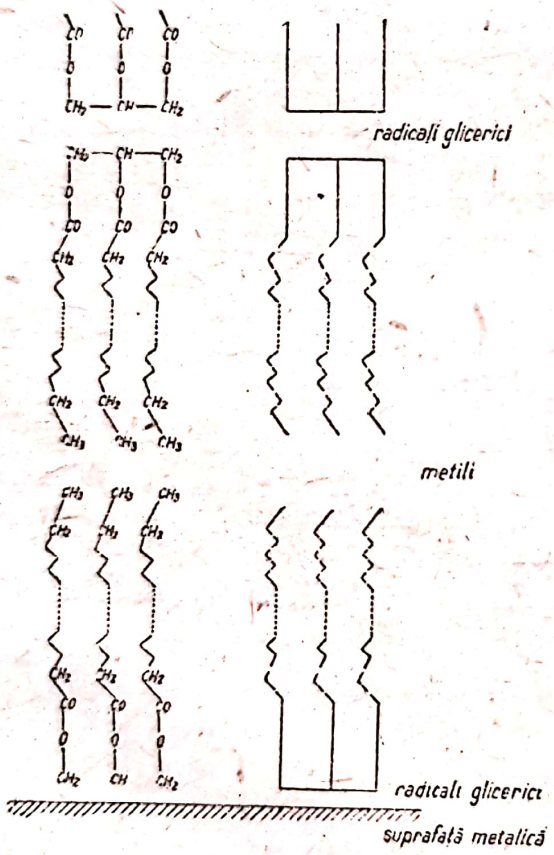


Fig. 19
Orientarea materiilor grase vegetale şi animale pe o suprafaţă metalică.

De asemenea, după cum se vede din fig. 18, moleculele nepolare se orientează şi ele faţă de placa metalică. Acelaşi lucru s'a observat prin studii cu raze Röntgen asupra uleiurilor rafinate, parafinice, nepolare. S'a observat că ele au tendinţa de a se orienta şi aranja astfel că filmul se întăreşte prin împletirea catenelor laterale izomere. In fig. 19 se vede orientarea unei grăsimi neutre, în care moleculele se aranjează de-a-lungul plăcii metalice în raport cu oxidrilii glicerinei.

d) *Căldura de udare.* S'a încercat să se găsească o determinare a puterii de ungere, măsurându-se căldura minimă ce se desvoltă la udarea unei suprafeţe de către un lichid. S'a observat că un material bun de uns udă praful de cupru de 7· ·10 mai puţin decât praful de cărbune (grafit), pe când un material prost de uns udă praful metalic de cupru de 30 de ori mai

Scanned with OKEN Scanner

puțin decât praful de cărbune. S'a observat de asemenea că uleiurile distilate au o putere mai mare de udare decât cele rafinate, în special cele rafinate cu solvenți selectivi. Un adaus mic de substanță polară (oleină, naftol, naftilamină) ridică imediat puterea de udare.

d) *Măsurarea adeziunii pe plăci metalice.* De asemenea măsurarea adeziunii pe plăci metalice cu rotație rapidă a condus la observația că uleiurile acide se mențin mai bine ca cele neutrale, că uleiurile vâscoase aderă mai bine ca cele fluide, că uleiurile parafinice au o mai bună aderență spre deosebire de cele rafinate cu solvenți, în sfârșit că uleiurile asfaltice au o aderență slabă.

e) *Frecarea ca măsură a puterii de ungere.* Toate aceste încercări de determinare a onctuozității dând numai rezultate parțiale, s'a revenit la un procedeu care preocupă de mult oamenii de știință și anume măsurarea frecării ca efect al puterii de ungere. Și aci intervine greutatea că materialul de uns nu este singurul factor, deoarece influențează și compoziția metalică a suprafețelor, prelucrarea lor și schimbarea zonelor de contact. Măsurătorile frecării ca rezultat al ungerii se fac cu diverse aparate: Timken, Thoma, etc., pe care le vom studia la alt capitol. Dăm aci rezultatele.

Am văzut la frecarea uscată că la stabilirea forței de frecare $R = \mu P$; μ este un factor variabil care depinde mai ales de natura și prelucrarea suprafețelor în frecare (de vitesă și temperatură).

La frecarea semifluidă sau semiuscată, valoarea lui R este influențată de stratul de lubrifiant orientat care se află la suprafața metalului, însă influența suprafeței metalice rămâne încă parțial valabilă.

In cazurile când teoria hidrodinamică nu pote fi aplicată, straturile de lubrifianți ating uneori grosimi comparabile cu dimensiunile moleculelor. In asemena ocazii se caută să se explice deficiența teoriei hidrodinamice prin expunerea proceselor fizico-moleculare care au loc pe suprafețele unse. Oricare ar fi aceste procese, ele au loc și în cazul frecării lichide, dar în acest caz ele au importanță secundară care nu joacă un rol prea mare în practică. Pe măsura apropierii suprafețelor în frecare, influența lor crește și cu cât stratul de lubrifiant este mai subțire, cu atât posibilitatea de curgere liberă a lubrifiantului este mai redusă și cu atât importanța acestor procese la formarea efortului total de frecare va fi mai mare.

La frecarea fluidă sau ungerea completă, influența suprafețelor metalice dispare aproape și valorile viscozității, curbei de viscozitate și dependenței viscozității de presiune ale materialelor de uns, capătă o mare importanță. In raport cu felul frecării, valorile lui μ sunt:

la frecarea uscată 0,1···0,7;

la frecarea semiuscată (ungere incompletă) 0,005···0,1;

la frecarea fluidă (ungere completă) 0,0003···0,005.

Frecarea uscată, adică mișcarea a două suprafețe metalice perfect uscate, nu există, deoarece în acest caz aerul atmosferic formează în definitiv un strat de ungere. Dacă nu ar interveni acest strat, suprafețele metalice care suportă presiuni enorme în punctele de contact ar trebui să se topească și să se lipească în acele puncte. Ori aceasta nu este cazul și se consideră că la suprafața metalului se găsește adsorbit un strat de aer, poate chiar îmbogățit în oxigen, care funcționează ca strat izolant. Acest strat de oxigen adsorbit la suprafață ar da și fenomenele de oxidație de frecare, care se evidențiază prin apariția prafului metalic de uzură. Alte gaze, ca azotul de exemplu, acționează la fel și unii autori vorbesc chiar

de puterea de ungere diferită a diverselor gaze. Valoarea lui μ s'ar schimba numai decât, când se schimbă atmosfera gazoasă în care lucrează maşina.

In cazul frecării semifluide (ungere necompletă), la suprafaţa metalică sunt libere unele forţe de adeziune; substanţele active din materialul de uns se leagă de aceste forţe. Filmul va fi cu atât mai aderent, mai onctuos, cu cât aceste substanţe sunt mai bine legate de suprafaţa metalică, dar şi cu cât sunt mai bine legate între ele şi cu cât molecula lor este mai lungă. Singura existenţă a grupului polar COOH sau OH nu este suficientă pentru o bună onctuozitate; acest grup trebue să aparţină unei catene lungi. Acizii şi alcoolii interiori nu sunt materiale de uns, pe când acizii graşi superiori şi unii alcooli superiori sunt materiale de uns prin excelenţă. Există de asemenea şi alte substanţe care conţin clor, sulf, fosfor, care sunt active, se leagă bine de suprafeţele metalice, iar prin catenele laterale ale hidrocarburilor întăresc filmul unguent.

Substanţele active nu se comportă însă absolut la fel faţă de toate suprafeţele metalice. De ex. substanţele care conţin grupe carboxilice au o deosebită afinitate pentru aliajele conţinând metale alcaline sau alcalino-pământoase şi se poate ajunge în acest caz până la formarea unui compus chimic (săpun) la suprafaţa metalică. Deci la frecarea limită (semifluidă) efectul ungerii nu depinde numai de materialul de uns, ci şi de metal.

Cu cât presiunea creşte, cu atât uleiul sau unsoarea trebue să fie mai vâscoase, dacă se urmăreşte obţinerea unui efect al ungerii. Cum însă alegerea uleiului după viscozitate are o limită, se recomandă ca la presiuni mari pe suprafeţe şi la vitese mici, să se mărească onctuozitatea uleiului cu adausuri de materiale polare.

Studiindu-se structura straturilor primare ale unsorii formate din lubrifianţi lichizi şi plastici, s'a descoperit o analogie în orientarea lor. Diferenţa constă numai în aceea că, pentru a forma o asemănare cu reţeaua din moleculele orientate, la unsorile plastice era necesară o acţiune mecanică prealabilă, de ex. o frecare sau amestecare, în timp ce moleculele active ale uleiurilor polare se orientează chiar şi în repaos.

Deoarece condiţiunile de lucru ale unui lubrifiant sunt totdeauna legate de o acţiune mecanică, în mod practic este indiferent dacă va fi un lubrifiant plastic sau unul lichid, dacă avem de-a-face cu un strat, a cărui grosime se va găsi total sub influenţa câmpului de forţă al metalului. In acest caz, proprietatea lubrifiantului de a se supune câmpului de forţă a metalului va avea un rol hotărîtor (adică prezenţa în lubrifiant a moleculelor active), iar frecarea interioară devine un factor secundar.

Am văzut că orientarea pătrunde pe o distanţă apreciabilă dela suprafaţa solidă unsă, atingând o adâncime de 150 de rânduri de molecule şi chiar mai mult. Asemenea adâncimi sunt destul de reduse faţă de grosimea stratului de lubrifiant în cazul când condiţiunile de lucru ale mecanismului asigură o frecare lichidă totală. Insă în cazul când straturile de lubrifiant între suprafeţele în mişcare sunt neînsemnate, rămân numai straturile orientate supuse câmpului de forţe al metalului, a căror deplasare liberă conform legilor hidrodinamice este imposibilă.

Tot prin măsurarea frecării s'au observat mai ales diferenţe în puterea de ungere la uleiurile minerale rafinate. Uleiurile saturate dau o medie mai mică de frecare decât cele nesaturate. Uleiurile suprarafinate sau extrase cu solvenţi sunt mai puţin onctuoase ca cele rafinate pe cale obişnuită cu acid sulfuric şi cu sodă.

Scanned with OKEN Scanner

f) *Ipoteza protouleiului.* Unii autori sunt de părere că în uleiurile minerale naturale ar exista o substanță care ar fi deosebit de activă la ungere și care asociată cu rășinile din petrol, s'ar elimina prin rafinare prea înaintată ca și prin extracție cu solvenți. Această substanță nu se găsește în uleiurile sintetice. In schimb ea este comparată cu substanța care se extrage cu acetonă din vaselină, din uleiurile pensilvanice și care ar fi factorul de formare al gelului în vaselinele naturale. Aceasta este numită „protouleiu". S'a mai arătat că sulful legat natural în uleiuri minerale micșorează frecarea. De asemenea uleiurile grase și acizii grași sunt deosebit de onctuoși; la fel se prezintă amestecurile lor cu uleiuri minerale.

In concluzie, onctuozitatea nu este proprietatea unui uleiu, ci a unei anumite părți componente a uleiului, care are tendința de a se orienta în prezența suprafețelor metalice. Efectul de orientare este o măsură pentru onctuozitate și acest efect este rezultanta mai multor componente: tensiunea superficială, tendința de adsorbire, udarea și adeziunea, micșorarea frecării între suprafețele metalice, etc., după care noi apreciem astăzi uleiurile și unsorile.

Pe de altă parte substanțele active care măresc onctuozitatea au uneori efecte chimice nedorite. De asemenea prezența lor în uleiuri și unsori micșorează rezistența uleiurilor la îmbătrânire, pe când uleiurile rezistente la acest fenomen nu sunt onctuoase.

Ca valoare de ungere trebue deci să luăm produsul dintre onctuozitate și rezistența la îmbătrânire și să judecăm practic în fiecare caz, căruia dintre acești factori să-i dăm precădere.

g) *Ipoteza sferelor polare de lubrifiant.* In ultimii ani, mulți autori își reprezintă structura peliculei de lubrifiant altfel decât am descris-o mai sus. Așa de exemplu s'a exprimat ipoteza că moleculele active ale unsorii, unindu-se prin grupele lor active și așezându-se cu capetele hidrocarbonice spre exterior, formează mici sfere a căror acțiune se aseamănă cu acțiunea sferelor din rulmenți.

Asemenea sfere se formează mai ușor în jurul particulelor fine de metal, care se găsesc în lubrifiant în urma uzurii. Astfel se îndepărtează și activitatea abrazivă a acestor particule. Se presupune că moleculele active ale lubrifiantului, adsorbite pe suprafețele în frecare formează suprafețe noi hidrocarbonice și puterea de atracție între acestea și suprafețele sferelor fiind mică, duce la o micșorare simțitoare a frecării.

De asemenea unii autori presupun că adâncimea orientării moleculelor active este posibilă numai în stare de repaus sau mișcare foarte înceată. Cu mărirea vitesei de deplasare reciprocă a părților de frecare, adâncimea verticală a stratului orientat se micșorează simțitor. Moleculele mai îndepărtate de suprafețele în frecare trec din orientarea verticală în cea orizontală, în sensul mișcării (așa zisa „orientare de curent"). In acest caz micșorarea frecării s'ar datora ușurinței de alunecare a moleculelor orientate în același sens.

In orice caz rămâne bine stabilit că acolo unde unsoarea trebue să lucreze într'o peliculă limitată, viscozitatea ei pierde importanța pe care o are în regimul hidrodinamic și proprietatea lubrifiantului de a se păstra pe suprafețele în frecare la încărcături mari și vitese mici și în condițiuni de lucru nefavorabile capătă o importanță covârșitoare.

Scanned with OKEN Scanner

h) *Concluzii practice.* In toate cazurile de frecare-limită, în punctele de contact dintre cele două suprafeţe metalice, presiunile ce apar sunt cu mult mai mari decât presiunile medii ce se exercită asupra suprafeţei întregi. Dacă suprafeţele se mişcă, mai intervine şi temperatura de frecare. In cazul rulmenţilor, această temperatură de frecare poate fi neglijată, însă la mişcarea de alunecare poate să apară în punctele de contact o urcare bruscă de temperatură, influenţată şi de vitesa de alunecare. Tot aci apar şi anumite oscilaţii de frecare, macrooscilaţii care se evidenţiază prin scârţâeli şi microoscilaţii ale asperităţilor minuscule. Cunoaşterea mai aprofundată a acestor fenomene ar putea da unele lămuriri în privinţa problemei uzurii.

Pentru ungerea-limită la paliere de alunecare, arcuri, încheieturi, la vitese mici şi temperaturi coborîte, se pot utiliza unsori consistente sau uleiuri cu adausuri de grăsimi sau grafit.

Unsorile având plasticitate prezintă în condiţiuni grele de lucru o rezistenţă mai mare la stoarcere decât uleiurile lichide. In cazurile când aceşti lubrifianţi plastici mai conţin şi componenţi activi de suprafaţă, ca de ex. săpun, în condiţiunile unui regim limitat ei capătă o prioritate importantă faţă de uleiurile minerale.

In regimul hidrodinamic se asigură un coeficient de frecare mecanică mai mic, iar suprafeţele de frecare sunt ferite de uzură într'un grad mai mare decât în regimurile limitate. De aceea, la construirea maşinilor şi mecanismelor, se tinde a se asigura — acolo unde este posibil — o ungere hidrodinamică. In multe cazuri însă, acest lucru este imposibil. Astfel, la pornirea maşinii sau a mecanismului trebue să aibă loc un regim de limită. Este însă de mult stabilit faptul că tocmai la începutul unei mişcări, se produce cea mai mare uzură. Intrebuinţarea unsorilor plastice pentru maşinile şi mecanismele cu opriri dese are o prioritate incontestabilă faţă de uleiurile de uns obişnuite. Afară de aceasta necesitate de a mări puterea şi eficacitatea multor maşini şi mecanisme, rezultând din desvoltarea generală a tehnicii, constructorii de maşini sunt obligaţi să întrebuinţeze o ungere limitată, în diverse puncte importante. De aceea, sfera de întrebuinţare a unsorilor plastice creşte tot mai mult.

O întrebuinţare din ce în ce mai răspândită a frecării de rostogolire (rulmenţi cu bile şi role) a dus la o utilizare crescândă a lubrifianţilor plastici. In palierele de rostogolire, rolul lubrifiantului este diferit de cel din palierele obişnuite de alunecare. Coeficientul de frecare al rulmenţilor fără lubrifiant este

Scanned with OKEN Scanner

mai mic decât la palierele cu alunecare care utilizează lubrifiant.

Contrar celor observate la frecarea de alunecare, în palierele de rostogolire, printr'o ungere abundentă, coeficientul de frecare creşte în loc să se micşoreze. Rolul lubrifiantului în palierele de rostogolire se reduce în special la ferirea bilelor, rolelor şi suprafeţelor interioare ale inelelor, de coroziune şi uzură. Acest lucru se asigură mai bine cu unsorile plastice decât cu cele lichide. Desigur că şi în palierele de rostogolire au loc elemente de frecare, de alunecare; mai ales în cazurile unei presiuni mari axiale şi pe măsură ce creşte uzura palierelor, rolul frecării de alunecare se măreşte. Totuşi pentru palierele rulante, unsorile plastice se întrebuinţează într'o măsură mult mai mare decât în centrele de frecare la palierele de alunecare. In cazurile unde este posibilă întrebuinţarea unui regim de ungere hidrodinamică, unsorile plastice nu se întrebuinţează decât în cazul unor condiţiuni specifice: uşurinţa de manipulare, schimbări rare de unsoare, prezenţa unui mediu murdar sau prăfos, unde unsorile plastice apără suprafeţele în frecare de murdărire. Unsorile plastice se întrebuinţează des şi atunci când greutatea specifică şi valoarea pierderilor prin frecare în punctul uns sunt foarte mici faţă de pierderile generale. Aşa este cazul la bucşele locomotivei unde pierderile prin frecare sunt cantitativ mici, faţă de bucşele întregii garnituri. Acestea se ung cu unsori plastice în timp ce la vagoane, bucşele se ung cu lubrifianţi lichizi.

Unsorile plastice se întrebuinţează şi în cazurile când prin stropire unsoarea lichidă ar putea provoca stricarea produsului, de exemplu în industria textilă. In general însă, pentru regimul hidrodinamic, se caută a se întrebuinţa uleiuri lichide, pe baza teoriei hidrodinamice a ungerii şi pe baza cercetărilor asupra frecării interioare a unsorilor plastice. Luând în consideraţie cele de mai sus, este neîndoelnic că sfera de întrebuinţare a unsorilor plastice se va lărgi atât în funcţie de progresul technicii care va crea mecanisme tot mai complicate, lucrând în condiţiuni grele de ungere, cât şi în legătură cu studierea adevăratelor proprietăţi ale unsorilor plastice care posedă încă multe posibilităţi şi, în fine, în raport cu perfecţionarea viitoare a acestor unsori.

Cercetările asupra fenomenului frecării şi ungerii continuă şi azi cu asiduitate. Studierea straturilor limită a condus în ultimii ani la constatări foarte interesante; s'ar părea că cea mai avantajoasă micşorare a frecării se obţine tocmai cu o peliculă cât mai subţire de lubrifiant, chiar monomoleculară. Părerile sunt încă împărţite în această privinţă şi cercetările continuă.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

STRUCTURA UNSORILOR CONSISTENTE

I. GENERALITĂȚI

Unsorile consistente sunt unsori plastice, adică produse care nu-și schimbă forma sub acțiunea greutății proprii. Ele însă își schimbă ușor forma la cel mai mic efort. Marea majoritate a unsorilor consistente, după aspectul exterior, nu sunt fluide, ci au toate caracteristicele substanțelor plastice. Cu toate acestea există un mare număr de lubrifianți semifluizi care se plasează mai aproape de unsorile plastice consistente decât de uleiurile de uns, printr'o serie întreagă de proprietăți chimice și fizice.

O mare parte din unsorile consistente se prepară prin îngroșarea uleiurilor de uns cu săpunuri. Intr'un înțeles restrâns se numesc unsori consistente numai aceste unsori din uleiuri minerale îngroșate cu săpunuri. Ele se definesc ca *dispersiuni coloidale ce s'au solidificat în geluri.* O asemenea definiție este bazată pe faptul că în timp ce săpunurile formează cu uleiurile minerale soluții sau dispersiuni coloidale, celelalte substanțe de îngroșat ca hidrocarburile solide (cerezina, parafina, cerurile) formează cu uleiurile minerale simple amestecuri, care după proprietățile lor trebue să se deosebească fundamental de unsorile plastice saponificate. Totuși o serie de cercetări făcute în ultimul timp au arătat că la fel cu unsorile îngroșate cu săpun, multe unsori preparate cu diverse substanțe de îngroșat (hidrocarburi solide) au proprietățile substanțelor coloidale și deci și acestea pot intra în categoria unsorilor consistente.

O substanță poate forma cu apa sau cu un solvent un amestec. Aceste amestecuri sunt de trei feluri:

1. *Sub formă de dispersiune moleculară.* In acest caz substanța disolvată se află în stare moleculară în contact cu solventul și dă un sistem complet omogen ce nu se poate distinge nici cu microscopul nici cu ultramicroscopul.

2. *Sub formă de dispersiune coloidală.* Substanța se află sub formă de agregate moleculare în contact cu solventul. Asemenea

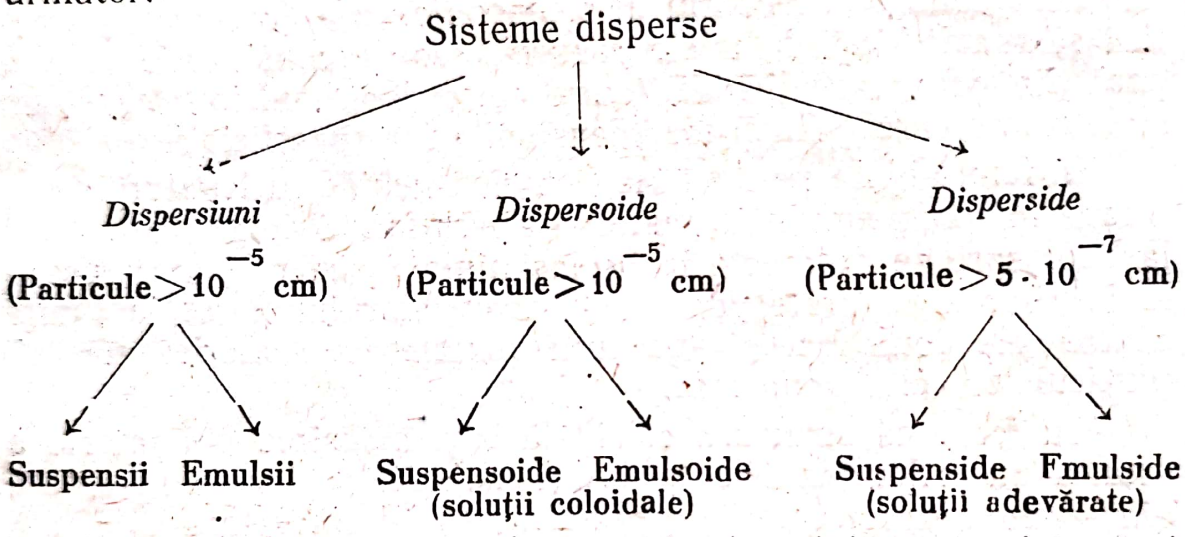
Scanned with OKEN Scanner

agregate nu pot fi observate cu microscopul; se pot distinge la ultramicroscop. Aceasta este soluția coloidală.

3. *Sub formă de dispersie macroscopică.* Asemenea sisteme se numesc emulsii sau suspensii și se pot observa la microscop, iar unele cu ochiul liber. Ele au tendința de a se separa și depune din cauza greutății agregatelor de molecule care cad la fund. Sistemul poate deveni stabil când între cele două faze intervine un stabilizator.

Aceste trei clase de dispersie se deosebesc prin mărimea particulelor ce le compun, deci prin gradul de dispersie.

După Ostwald, sistemele pot fi arătate schematic în felul următor:



Avem suspensii când faza dispersată este solidă și emulsii când faza dispersată este lichidă.

Considerând unsorile consistente ca sisteme coloidale, se pot stabili diferențe fundamentale între aceste unsori și uleiurile de uns în funcție de proprietățile lor mecanice.

Substanțele cu structură coloidală au o frecare interioară specifică, definită de obiceiu ca „viscozitate structurală". După diferiți cercetători, unele uleiuri minerale au de asemenea la temperaturi joase o viscozitate structurală; totuși, la temperaturi normale, proprietățile mecanice ale acestor uleiuri nu sunt influențate de această viscozitate structurală. Vom îngloba deci sub denumirea „unsori consistente", substanțele care au o structură coloidală, exprimată printr'o viscozitate structurală evidentă, independent dacă sunt corpuri fluide sau plastice.

Ca toate sistemele coloidale, unsorile consistente se compun din două faze: m e d i u l d e d i s p e r s i e formând faza exterioară a sistemului, și d i s p e r s i a, formând faza interioară. Fiecare fază poate fi monocomponentă sau policomponentă.

In afară de această considerație, la limita de separare a fazelor se concentrează substanțele active de suprafață care nu formează o fază de sine stătătoare, ele fiind stabilizatorii sistemului.

In principiu existența unor sisteme coloidale liofile stabile este posibilă și fără stabilizator. Ca exemplu avem soluții coloidale de cauciuc în benzen. Problema obținerii unsorilor consistente stabile fără nici un fel de substanță de stabilizare nu este încă rezolvată. In majoritatea unsorilor consistente, stabilizatorii există în mod practic, cu toate că prezența lor nu poate fi dovedită decât prin cercetări speciale.

Atât mediul de dispersie cât și faza dispersiei pot fi formate din corpuri solide (plastice) sau lichide. Marea majoritate a unsorilor consistente conțin în compoziția lor o fază solidă plastică și una lichidă. In unele cazuri, unsorile consistente se prepară din două faze lichide (cazul unsorilor emulsionate) și un stabilizator care influențează tensiunile lor superficiale.

In felul acesta se pot forma emulsii lichide cu legături structurale labile. In emulsiile pastoase și sub formă de gel, rezistența la deplasare se datorește în același timp rezistenței mecanice a legăturilor structurale, datorită stabilizatorului aflat la limita dintre cele două faze și structurii volumetrice, datorită mărimii particulelor celor două faze.

Cu toate că structura coloidală este însușirea obligatorie a tuturor unsorilor consistente, totuși majoritatea lor este formată din sisteme amestecate în care elementele de structură coloidală alternează cu elemente de structură cristalină. Așa de exemplu toate unsorile consistente conținând hidrocarburi solide ca fază solidă, se plasează în clasa coloizilor amestecați. De asemenea în această clasă se pot îngloba unsorile consistente conținând săpunuri, în cazul când acestea cristalizează parțial, formând o pastă de microcristale, legată de soluția coloidală uleiu-săpun.

II. PRINCIPALII COMPONENȚI AI UNSORILOR CONSISTENTE

a) *Uleiurile minerale* (uneori vegetale) formând baza fazei lichide a unsorilor;

b) *hidrocarburi solide sau săpunuri* (sărurile acizilor grași superiori cu substanțe alcaline, alcalino-pământoase și a metalelor grele) formând baza fazei solide (plastice);

c) *apa.* Pentru multe unsori apa formează una din faze (cazul unsorilor emulsionate), pentru altele este componentul

Scanned with OKEN Scanner

stabilizator (cazul unsorilor puternic structurale), în sfârşit pentru a treia grupă, este un adaus mecanic de umplutură.

In mod practic numărul componenţilor unei unsori este mult mai mare.

Uleiurile minerale conţin în compoziţia lor hidrocarburi de structură şi greutate moleculară diferite, compuşi oxigenaţi, particule tari în suspensie, etc.

In funcţie de gradul de rafinare al uleiului, deosebirea de compoziţie poate fi mai mare sau mai mică, însăşi uleiurile cele mai rafinate au în compoziţia lor hidrocarburi variate.

Dacă la baza fazei solide se află săpunuri, unsorile pot conţine glicerină sau eventual alţi alcooli superiori (aceştia din urmă în cazul când se face saponificarea cerurilor naturale sau sintetice). De asemenea se pot găsi grăsimi libere, acizi graşi sau un exces de bază. Aceşti componenţi pot fi stabilizatorii sistemului, peptizanţi (acizi liberi) sau coagulanţi (bază în exces). Peptizanţii duc la disolvarea elementelor structurale unele în altele, pe când coagulanţii conduc la descompunerea sistemului în componenţi.

In unsorile emulsionate, sărurile disolvate în apă pot juca şi ele un rol important în formarea unei emulsii stabile. Ele pot mări sau micşora gradul de dispersie şi stabilitate ca şi durata apărării coloidale a stabilizatorului la limita de demarcaţie a fazelor. Dacă nu se întroduce un stabilizator special în unsoare, el totuşi se poate găsi printre componenţii din care este preparată. De asemenea componenţii de stabilizare sau peptizare pot lua naştere în procesul de formare al unsorilor consistente pe seama schimbărilor chimice ce se produc în componenţii de bază. Astăzi se poate socoti ca dovedit faptul că formarea unsorilor stabile, conţinând săpunurile metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, fără componentul de stabilizare este imposibilă. Pentru unsori conţinând săpunurile metalelor uşoare sau grele sau în compoziţia cărora intră hidrocarburi solide, necesitatea unui stabilizator nu a fost încă dovedită.

S'a arătat mai sus că uleiul formează baza fazei lichide, iar săpunurile şi hidrocarburile solide, ca şi ceilalţi componenţi solizi (ceruri) formează baza fazei solide (plastice). In multe cazuri faza de dispersie şi mediul de dispersie sunt însăşi soluţiile coloidale compuse din componenţii de bază ai unsorii în diverse concentraţii. De aceea în mod practic, faza solidă a unsorii consistente se compune de multe ori dintr'un gel concentrat, iar faza uleioasă e aproape totdeauna un sol fluid slab concentrat.

Scanned with OKEN Scanner

In cazul unsorilor emulsionate, faza apoasă nu are în soluţie elementele fazei uleioase, însă una din faze sau chiar ambele conţin în soluţii sau în suspensie, emulgatorul. Concentraţia maximă a acestuia la linia de demarcaţie a fazelor descreşte pe măsură ce ne îndepărtăm de restul volumului fazei.

Intrebuinţând cele mai felurite uleiuri drept component lichid, se poate prepara orice categorie de unsoare, după structura ei coloidală. Compoziţia chimică a uleiului şi proprietăţile lui au o influenţă mare asupra structurii şi asupra unei serii întregi de proprietăţi ale unsorilor, însă structura şi proprietăţile unsorilor consistente sunt determinate într'o măsură mult mai mare de componentul solid. Aceasta nu numai atunci când el formează baza fazei volumetrice, ci şi atunci ,când serveşte drept stabilizator în emulsii sau în sisteme combinate. De aceea clasificarea unsorilor în grupe după tipul componentului solid este foarte răspândită.

Astfel se pot deosebi două tipuri de unsori:

1. Unsori având ca fază solidă săpunul.

2. Unsori având ca fază solidă substanţe nesaponificate sau nesaponificabile (hidrocarburi solide, ceruri, etc).

Primele se împart de asemenea în două grupe:

I. Unsori preparate pe bază de săpunuri hidrofile (de sodiu, potasiu sau din radicali organici).

II. Unsori preparate pe bază de săpunuri hidrofobe, care se împart la rândul lor în trei subgrupe:

a) unsori pe bază de săpun ale metalelor alcalino-pământoase (calciu, bariu);

b) unsori pe bază de săpun ale metalelor uşoare (aluminiu, magneziu);

c) unsori pe bază de săpun ale metalelor grele (plumb).

III. STRUCTURA UNSORILOR CONŢINAND HIDROCARBURI SOLIDE SAU SUBSTANŢE CEROASE DREPT COMPONENT SOLID

Unsorile la care componentul solid e compus din hidrocarburi solide sau ceruri, sunt formate prin solubilizarea în uleiu a parafinei sau cerezinei sub formă de ultramicro şi microcristale, între care se află o cantitate apreciabilă de soluţie slab coloidală de hidrocarburi, reţinută mecanic în spaţiile intermicelare. Cu cât cristalele componentului solid sunt mai mari, cu atât unsoarea va fi mai tare, însă cu atât mai uşor se deformează structura ei sub influenţa unei acţiuni mecanice. De asemenea cu atât mai

Scanned with OKEN Scanner

ușor unsoarea își va pierde consistența și se va înmuia printr'o amestecare prelungită fără a-și recăpăta consistența când va fi lăsată în repaos. Din contră, cu cât componentul solid cristalizează mai mărunt, cu atât unsoarea preparată este mai moale, mai puțin supusă influențelor mecanice, iar consistența este mai stabilă.

Cerezina în soluție în uleiu formează cristale mult mai mici decât parafina disolvată în uleiu. De aceea vaselinele artificiale, preparate prin topirea cerezinei în uleiu mineral, sunt de obiceiu mult mai stabile decât vaselinele artificiale preparate prin topirea parafinei în uleiu mineral. Se menționează că pentru a mări consistența vaselinelor artificiale preparate cu cerezină, se introduce de obiceiu în acest amestec un procent oarecare de parafină.

IV. STRUCTURA UNSORILOR CONȚINÂND SĂPUNURI DREPT COMPONENT SOLID

Majoritatea sărurilor metalice ale acizilor organici prezintă două faze ale stării cristaline. La încălzire, înainte de a ajunge la topire, ele trec printr'o formă intermediară a cristalelor fluide. Această perioadă are loc pentru fiecare săpun la o temperatură dată, specifică lui. La încălzire până la temperatura de topire, săpunurile, trecând prin forma intermediară, se topesc brusc într'un lichid omogen. In legătură cu această particularitate a săpunurilor, soluțiile lor coloidale în uleiurile minerale pot exista sub două forme: plastică, la temperaturi mai joase și elastică, în care ele trec prin încălzire. Punctele de trecere dintr'o formă în alta la aceste soluții sunt ceva mai joase decât punctele de trecere în forma intermediară a săpunurilor respective. La fel și punctele de topire ale soluțiilor coloidale derivând din săpunurile individuale într'un uleiu, sunt ceva mai scăzute ca punctele de topire ale săpunurilor corespunzătoare.

Temperatura de trecere dintr'o stare în alta este în funcție de anionul și cationul săpunului, compoziția chimică și viscozitatea uleiului, și de prezența substanțelor active de suprafață.

La temperaturile obișnuite soluțiile coloidale ale săpunurilor în uleiu se găsesc în stare plastică sau în stare elastică. Unsorile consistente în majoritatea cazurilor conțin săpunuri de diferiți anioni deosebindu-se prin greutatea moleculară. De aceea trecerea dintr'o formă în alta se poate produce la temperaturile cele mai diferite, dela cele negative până la + 200°C.

In starea elastică intermediară, soluțiile coloidale de săpun în uleiu mineral reprezintă, în funcție de concentrație, adevărați geli sau soli. In stare plastică ele reprezintă o pastă din particule micro- sau macrocristaline, care sunt oleocristalii săpunurilor legați prin geluri sau soluri.

Scanned with OKEN Scanner

Deci structura coloidală a unsorilor conţinând săpunuri drept component solid, se caracterizează în primul rând prin săpunul care intră în compoziţia unsorii şi starea lui la temperatura dată.

1. Unsorile pe bază de săpunuri hidrofile (metale alcaline)

Unsorile pe bază de săpunuri hidrofile au structura coloidală cea mai complicată. Structura acestor unsori este foarte sensibilă la acţiunea substanţelor active de suprafaţă şi la particularităţile specifice ale tehnologiei, schimbându-se fundamental sub influenţa celor mai feluriţi factori.

Structura unsorilor preparate cu săpunuri hidrofobe e mult mai simplă şi mai puţin sensibilă la influenţele enumerate. Dintre acestea, cele mai complicate sunt structurile formate cu săpunurile metalelor alcalino-pământoase, iar cele mai simple, cu săpunurile metalelor grele.

O moleculă de săpun se compune dintr'o grupă hidrofobă şi una hidrofilă. Cea hidrofobă o constitue restul unei hidrocarburi cu structura alungită, iar cea hidrofilă restul carboxilic.

Ex.: $C_{15}H_{31} - COONa$
în care palmitat de sodiu
$C_{15}H_{31} -$ = rest de hidrocarburi = grupă hidrofobă
(adică nu are afinităţi pentru apă)
$COONa -$ = rest de carboxil = grupă hidrofilă
(acestea se înconjoară cu molecule de apă: sunt solvatate).

In soluţii foarte diluate (0,01n) moleculele de săpun de sodiu sunt disolvate individual şi asociate câte două. In soluţiile ceva mai concentrate, moleculele se asociază în număr mare (dela zeci până la câteva mii) formând particule coloide de asociaţii, denumite m i c e l i i.

Formarea acestor lanţuri moleculare se explică prin fenomenul afinităţii reziduale.

In geli sau în soluţiile mai concentrate, micelii se asociază alcătuind agregate sferice mai mari, uneori chiar fire ce se observă microscopic.

Săpunurile sunt substanţe capilar active, adică moleculele lor au tendinţa să se adune la suprafaţa despărţitoare a soluţiei faţă de mediul înconjurător.

Dacă soluţia de săpun se află în contact cu un lichid nemiscibil cu apă (hidrofob), de exemplu un uleiu, moleculele de

Scanned with OKEN Scanner

săpun se orientează cu partea hidrofilă către apă, iar cea hidrofobă către lichidul hidrofob. Tensiunea superficială a lichidului se modifică, iar acesta tinde să-şi mărească suprafaţa şi prin agitare formează picături mici de dimensiuni coloidale, înconjurate cu un strat de molecule de săpun; se formează o emulsie, săpunului revenindu-i funcţiunea de emulgator.

Săpunurile disolvate în apă se separă sub formă de gel, dacă în soluţia respectivă se adaugă un electrolit. In chimie acest proces este definit ca „precipitare" (sărare).

Dintre săpunurile hidrofile, cele mai răspândite în fabricaţia unsorilor sunt cele de sodiu. Unsorile sodice care nu conţin apă sau o conţin în cantităţi minime, se consideră în literatura tehnică fie ca sisteme formate din uleiu adsorbit de structura reticulară a săpunului, fie ca geluri sau soluri.

In cazul când în sistem se găseşte apă, ea se află în faza exterioară, iar uleiul în cea interioară. Săpunul, în acest caz, este stabilizatorul sistemului şi tot sistemul este o emulsie de tip uleiu în apă.

Unsorile pe bază de săpunuri ale metalelor alcaline nu conţin în mod practic apă, totuşi la unsorile de sodiu fibroase, chiar atunci când analitic ea nu se poate determina, mai există apă legată monomolecular la suprafaţa membranei de săpun (— COONa + HOH). Când la fabricaţie temperatura se ridică foarte sus (220°···250°C), unsorile capătă o structură nefibroasă, câteodată gelatinoasă, dar de cele mai multe ori untoasă, prin pierderea probabilă a acestei ultime cantităţi de apă, sistemul devenind un sol sau un gel. Deci pentru structura fibroasă a unsorilor de sodiu este necesară o cantitate minimală de apă care ar împiedica solubilizarea pe ambele părţi ale membranelor de săpun în uleiu.

Cu toate că tipul uzual de unsoare de sodiu este tipul cu aparenţă spongioasă şi structura fibroasă, aceste caracteristice pot fi influenţate întrucâtva prin vălţuire, prin conducerea termică a fabricaţiei ca şi prin alegerea grăsimilor şi dozarea ingredienţilor. Se poate ajunge astfel la fabricarea unor unsori de sodiu cu aparenţă untoasă ca aceea a unsorilor de calciu. Această trecere dela sistemul spongios la sistemul untos ar aduce cu sine, după unii autori, o mai mare stabilitate a unsorii.

Prin faptul că unsoarea de sodiu are multe elemente structurale diferite, se explică şi multe particularităţi specifice. De

Scanned with OKEN Scanner

exemplu: marele interval de temperatură în care se topește unsoarea se datorește trecerii din starea gel în starea sol și din starea sol în soluție moleculară, odată cu creșterea temperaturii. Datorită acestui fapt, în timp ce unsoarea începe să elimine o cantitate oarecare de uleiu mineral, în totalitatea ei ea mai păstrează o rezistență simțitoare la deformare. Cu cât procesul de preparare a unsorii sodice a fost mai atent condus, cu atât ea conține mai puțini componenți din uleiu și săpun, deosebiți prin consistența lor, cu atât va fi mai omogenă și intervalul de temperatură necesar pentru topirea ei va fi mai mic.

După Velikovski, la cercetarea unsorilor sodice printr'un microscop polarizant, se poate observa existența unei cantități considerabile de cristale microscopice având o formă lunguiață (ace, fire). Aceste formațiuni cristaline vizibile la microscop reprezintă împletituri de elemente de formă lunguiață având diametrul de dimensiuni ultramicrocristaline, iar lungimea în limitele vizibilității microscopice. Datorită acestui lucru se pot observa la microscop grupările și împletiturile lor, dar nu și ultramicrocristalele separate. Caracterul și forma acestor elemente ultramicroscopice ca și împletiturile lor vizibil microscopic, depind de o serie întreagă de factori din care esențialul îl formează caracterul anionului săpunului și prezența unor anumiți componenți activi de suprafață. Lungimea elementelor cristaline vizibile la microscop este în funcție de gradul de saturație al radicalului acidului gras al săpunului. Atingând, pentru săpunurile acizilor grași cu două duble legături, lungimi de peste 100 microni, pentru săpunurile de acizi grași saturați ele sunt de maximum 10 microni.

Lungimea formațiunilor cristaline vizibile la microscop este în legătură directă cu structura exterioară a unsorii. Cu cât formațiunile cristaline sunt mai lungi, cu atât unsoarea e mai fibroasă sau gelatinoasă, și proprietățile de coeziune sunt mai accentuate. Cu cât formațiunile microcristaline sunt mai scurte, cu atât proprietățile de coeziune sunt mai slab exprimate și unsoarea este mai untoasă și mai omogenă.

Forma cristalelor vizibile la microscop se schimbă fundamental în prezența apei și a substanțelor active de suprafață (glicerină, alcool etilic, etc.) Dacă aceste substanțe se găsesc în cantități mai mari decât este necesar pentru stabilizarea sistemului, adică dacă în mod practic intră în componența volumetrică a fazelor, atunci în prezența lor formațiunile microcristaline din forma fibroasă sau aciculară trec în formă de plăci cu o lungime maximă de 10 microni.

Forma cristalelor în plăci și formarea lor variază după substanța care le influențează. In prezența apei cristalele capătă o formă triunghiulară, se unesc 4 cu vârfurile împreună, formând o figură asemănătoare cu crucea lui Malthus. In prezența alcoolului se formează sisteme asemănătoare unei flori cu 4 petale, cele 4 plăci triunghiulare fiind mult mai strânse între ele, atingându-se nu numai cu vârfurile, ci și cu laturile. Prin evaporarea apei sau alcoolului, plăcile se dispersează în fire care se lungesc având aspectul caracteristic unsorilor sodice care nu conțin exces de apă sau alte substanțe active de suprafață.

Scanned with OKEN Scanner

Corespunzător cu schimbarea microstructurii prin introducerea unui component activ de suprafață, se schimbă și macrostructura unsorii. Apa dă naștere la o structură mai netedă, glicerina atribue unsorii maleabilitate și un aspect siporos; acizii grași liberi îi măresc fibrozitatea sau aspectul gelatinos.

Tipul de unsoare de sodiu fibroasă pare să manifeste des tendința de a separa uleiul. Această separare depinde, după mulți autori, de gradul de deshidratare a unsorii și cele lipsite cu desăvârșire de apă, ar fi cele mai stabile. Un procent de apă chiar de 0,1···0,2% provoacă această tendință de separare de uleiu. De asemenea prezența glicerinei ar avea același efect, însă mai puțin marcat. Pe de altă parte, alcoolii superiori de greutate moleculară mare par să aibă un efect stabilizator, la fel cu încorporarea unor anumiți acizi grași cu punct de topire înalt.

Stabilitatea se mai obține și prin scurtarea fibrelor pe cale mecanică fie în timpul fabricației, printr'o bună agitație, fie prin vălțuire, ceea ce produce un grad mai mare de omogeneitate.

După Velikovski, cercetările au arătat că în cazul lipsei totale de apă sau substanțe active de suprafață, unsorile consistente pe bază de săpunuri alcaline, nu sunt stabile și că apa se găsește în unsoare chiar când nu poate fi descoperită cu mijloace obișnuite de analiză. Se poate presupune că prezența apei la limita fazelor duce la o hidroliză parțială a moleculelor superficiale ale săpunului și în acest caz stabilizatorul real ar fi acizii liberi. Totuși, în cazurile când prezența apei în unsoare este exclusă, produsele nu sunt stabile, chiar în cazul când cantitatea de acizi grași liberi este superioară cantității de apă necesară pentru o stabilizare completă a unsorii. In cantități mai mari, de ex. peste 0,5%, acizii grași liberi stabilizează unsoarea, dar în același timp apare și acțiunea lor peptizantă. Efortul maximal la deplasare se micșorează simțitor. Acest lucru nu se observă la unsorile stabile, unde există oarecare umiditate, dar lipsesc acizii liberi. Există și alte substanțe active de suprafață, ca glicerina, care la fel ca acizii grași liberi, au o acțiune de stabilizare a unsorilor pe bază de săpun sodic, dar numai când concentrația lor este superioară concentrației apei. Cei mai mulți autori indică existența unor unsori consistente sodice stabile, transparente, moi, untoase și cu punct de picurare foarte înalt, care se obțin prin încălzire la 240···260°C cu eliminarea totală a apei.

Scanned with OKEN Scanner

Prin introducerea apei în unsorile pe bază de săpunuri sodice, în cantităţi relativ mari, dela 2···5%, nu se formează emulsii având ca fază exterioară apa. Numai prin introducerea unei cantităţi mai mari de apă se produce inversiunea fazelor. In acest caz componenţii îşi schimbă funcţiile. Tot sistemul trece în stare de emulsie, săpunul devine stabilizatorul, iar uleiul eliberat prin distrugerea formaţiunilor structurale devine fază de dispersie. In acest caz se schimbă radical şi toate proprietăţile mecanice şi fizico-chimice ale unsorii. La concentraţii corespunzătoare ale componenţilor, emulsia poate deveni plastică. Această emulsie poate conţine dela 35···50% apă.

Când conţinutul de alcali liberi este mare, nu se formează nici o emulsie, chiar atunci când cantitatea apei este mare. Substanţele alcaline au în acest caz o acţiune de desemulsionare, iar apa se înglobează în unsoarea plastică sub formă de picături mari, ca un ingredient străin, care nu joacă rol în structura de bază a unsorii.

Afară de proprietăţile radicalului acidului gras, ale componenţilor activi de suprafaţă şi a regimurilor termic şi mecanic, la prepararea unei unsori cu săpun de metale alcaline, o influenţă foarte mare o are finisarea unsorii. Acest proces începe de obiceiu la răcire, imediat ce se termină prepararea propriu zisă. Procesul influenţează structura finală a unsorii şi are un caracter de coagulare, constând în mărirea elementelor dispersate ale materialului, particulele separate putând atinge volume superioare gradului de dispersie coloidal, formând intercalări macrocristaline. Cu cât numărul acestor elemente macrocristaline în unsoare este mai mare, cu atât structura ei exterioară va avea un aspect mai pastuos, deci va fi mai puţin fibroasă. Pe baza abundenţei acestor macrocristale, unii autori socotesc unsorile pe bază de săpunuri alcaline, ca nişte paste formate din cristale coagulate ale săpunului în uleiu. Acest lucru nu este conform cu realitatea, căci în toate împrejurările structura de bază a unsorii rămâne gelul sau solul săpun-uleiu,sau un amestec din acestea în diferite concentraţii. Particularităţile structurale ale acestor soluri sau geluri împreună cu înglobările macrocristaline definesc proprietăţile mecanice şi fizico-chimice ale unsorilor.

In cazurile când în perioada răcirii şi maturizării, coagularea este atât de intensă încât, în afară de elementele macrocristaline, se elimină şi cantităţi mari ale fazei lichide (uleiu sau sol slab concentrat), unsoarea nu este coloidal stabilă.

Scanned with OKEN Scanner

Cu cât concentrația săpunului este mai mică, cu atât mai greu se formează o unsoare coloidal stabilă. Gradându-se viteza răcirii și folosindu-se o acțiune mecanică în acest timp, se poate influența, într'o măsură oarecare, caracterul procesului de coagulare și astfel se poate schimba structura și stabilitatea ei coloidală.

Rezumând toate cele expuse mai sus se poate socoti că unsorile cu săpunuri ale metalelor alcaline reprezintă un conglomerat din diferite structuri cu proprietăți coloidale, de geluri sau soluri, cu ingrediente microscopice în masa unsorii. Apa, în acest caz, este de multe ori stabilizatorul principal; ea se găsește în cantități așa de mici, încât analitic nu poate fi identificată. Aceste sisteme sunt parțial stabilizate și cu alți componenți activi de suprafață cari se găsesc în uleiul mineral, formați în timpul preparării unsorii sau introduși în mod special. Unsorile pe bază de săpun alcalin pot conține cantități de apă superioare celor necesare pentru stabilizarea sistemului, fără să treacă în emulsie, însă sunt nestabile. Numai la o concentrație mare de apă se produce inversiunea fazelor. Atunci structura interioară se descompune complet și se formează una nouă; apa devine mediul de dispersie, uleiul faza de dispersie, iar săpunul joacă rol de emulgator. O asemenea emulsie se deosebește fundamental în toate proprietățile ei de sistemele coloidale anterioare.

2. Structura unsorilor pe bază de săpunuri hidrofobe

Cu cât săpunurile, care intră în compoziția unsorii, sunt mai hidrofobe, cu atât structura coloidală este mai simplă și importanța apei și a componenților activi de suprafață, — în formarea și menținerea stabilității structurii unsorilor — devine mai mică.

a) *Structura unsorilor pe bază de metale alcalino-pământoase.* Cele mai răspândite unsori consistente sunt acelea care conțin săpunuri de metale alcalino-pământoase și în special cele de calciu.

Unsorile preparate cu săpunuri de calciu se definesc în literatura tehnică mai veche ca emulsii de uleiu mineral și apă, stabilizate cu săpun de calciu. Deoarece săpunurile de calciu se dizolvă într'o măsură mult mai mare în uleiu mineral decât în apă, ele formează emulsii în care faza exterioară este uleiul mineral, iar cea interioară, apa. Autorii moderni le descriu ca formate dintr'un schelet de minuscule celule de săpun de calciu dispersate

Scanned with OKEN Scanner

într'o masă de uleiu mineral. Apa necesară ar fi conținută în interiorul celulei de săpun. Mărimea acestor celule de săpun este de maximum 1μ

Holde presupune că unsorile de calciu sunt emulsiile soluțiilor coloidale ale săpunurilor de calciu în uleiuri minerale cu o cantitate mică de apă, difuzată foarte fin în unsoare, sub formă de picături. Aceste picături având o tensiune superficială mare, definesc consistența unsorii. La încălzire, până la o temperatură de 80°C, aceste bule învinge tensiunea superficială, distrug consistența masei și unsoarea devine fluidă. Această teorie este astăzi depășită; după teoriile moderne, topirea unsorii se datorește trecerii gelului în sol; cu această ocazie rezistența este mai mică, tensiunea superficială a bulelor de apă o învinge și acestea crapă, eliberându-se din sistem.

Apa din unsorile de calciu, v i z i b i l ă l a m i c r o s c o p, este foarte grosolan dispersată și se găsește în masa unsorii în picături mari. S'a stabilit că prin îndepărtarea întregii cantități de apă vizibilă la microscop, unsoarea de calciu rămâne stabilă și nu-și pierde proprietățile. După îndepărtarea ei, rămâne în unsoare o mică cantitate de apă, i n v i z i b i l ă l a m i c r o s c o p și care de obiceiu este de 0,3···0,5% (la un procentaj de săpun de 10···15%). Cu cât procentul de săpun de calciu în unsoare crește, trebue să crească și procentul minimal de apă. Indepărtarea acestei ape duce la o schimbare bruscă a proprietăților unsorii, ajungându-se la pierderea totală a proprietăților ei plastice și la descompunerea în săpun și uleiu. Aceasta dovedește că în afară de apa dispersată în mod mecanic în unsoarea de calciu, există și o cantitate de apă formând un component structural indispensabil, dar fiind într'o stare de dispersiune atât de fină, încât nu poate fi observată cu mijloacele microscopice obișnuite.

Amestecarea în timpul răcirii înlesnește dispersarea apei până în clipa când la răcire, posibilitatea de dispersare este înlăturată de rezistența mecanică a sistemului care a căpătat proprietăți plastice. Regimul tehnologic, influențele mecanice și termice în timpul preparării au o influență mult mai mică asupra structurii și proprietăților fizico-chimice și mecanice ale unsorilor pe bază de săpun de metale alcalino-pământoase, decât asupra proprietăților și structurilor unsorilor alcaline. In schimb, influența proprietăților radicalului acizilor grași este mai mare

Scanned with OKEN Scanner

la unsorile de calciu decât la unsorile de sodiu. Temperatura de topire a unsorilor pe bază de săpun de metale alcalino-pământoase, este cu atât mai mare, cu cât radicalul acizilor graşi are mai puţine legături duble. In unsorile preparate pe bază de săpun de metale alcalino-pământoase, având o structură omogenă, această tendinţă nu este influenţată de alţi factori şi poate fi socotită ca o funcţie lineară a numărului legăturilor duble ale radicalului acizilor graşi (fig. 20).

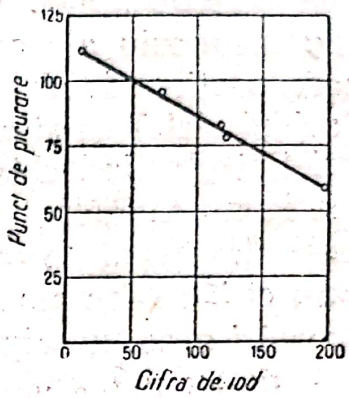


Fig. 20

In funcţie de materia primă grasă întrebuinţată, punctul de picurare al unsorilor consistente cu săpun de calciu variază, pentru acelaşi procent de materie grasă (circa 15%), după cum urmează:

uleiu de floarea soarelui	60 ··· 70°C
uleiu de bumbac	75 ··· 81°C
amestec uleiu fl. soarelui + seu sau sonit (uleiu fl. soarelui hidrogenat)	80 ··· 90°C
amestec uleiu bumbac + seu + sonit	85 ··· 95°C
seu sau sonit	90 ··· 98°C

iar dacă procentul de seu sau sonit ajunge la 20%, punctul de picurare poate atinge 109 ··· 110°C.

Unsorile consistente fabricate pe bază de săpun de metale alcalino-pământoase reprezintă un gel din uleiu şi săpun, stabilizat cu apă sau alţi componenţi activi de suprafaţă, în concentraţie mare. Acesta formează la rândul său mediul de dispersie în care se înglobează ingredienţii macrocristalini şi particule mai mari de apă, care nu sunt de fapt elemente structurale ale unsorii. Contrar teoriei lui Holde, apa nu are nici o influenţă asupra proprietăţilor fizico-chimice sau mecanice ale unsorii; ea nu provoacă topirea ei. Aşa se explică dece unsoarea pe bază de săpun a acizilor graşi nesaturaţi se topeşte începând dela temperatura de 55°, iar unsoarea pe bază de săpun a acizilor graşi saturaţi, la temperatura de 110°. Prin trecerea gelului în sol, fenomen care reprezintă de fapt topirea unsorii, bulele de apă dispersate în mod mecanic în gel crapă, întâlnind o rezistenţă mai mică în mediul înconjurător.

b) Structura unsorilor pe bază de săpunuri de metale uşoare. Uneori pentru fabricarea unsorilor consistente se folosesc şi săpunurile de magneziu şi aluminiu. Influenţa gradului de saturaţie

al radicalului acidului gras şi viscozitatea uleiului asupra structurii acestor unsori este mult mai puternică decât asupra unsorilor preparate cu săpunuri de metale alcalino-pământoase. In mod practic numai unsorile preparate cu săpunuri de aluminiu sau magneziu ale acizilor graşi saturaţi sunt plastice. Unsorile care conţin săpunuri de aluminiu ale acizilor graşi nesaturaţi (acidul oleic) ca şi ale acizilor ciclici (acizi naftenici) nu au proprietăţi plastice, chiar când aceste săpunuri sunt în concentraţie foarte mare. Totuşi nu se întrebuinţează în general în practică unsorile preparate numai pe bază de săpun de acizi graşi saturaţi, ci li se fac anumite adausuri, fie o mică cantitate de săpun de acizi graşi nesaturaţi (oleic) fie o ceară, fie latex.

Plasticitatea unsorilor de aluminiu este mai accentuat exprimată, când prepararea lor se face pe bază de uleiuri slab vâscoase, însă nu sub 4···5°E. Din punct de vedere al structurii coloidale, unsorile preparate cu săpunuri de aluminiu ale acizilor nesaturaţi sau ciclici sunt obişnuitele soluri, iar la concentraţii mari geluri gelatinoase. Unsorile pe bază de săpun de aluminiu ale acizilor saturaţi capătă imediat după preparare un caracter gelatinos, care se pierde prin finisarea ce însoţeşte coagularea gelului şi apariţia microcristalelor, la răcirea unsorii prin metode speciale. In acest caz unsoarea capătă o consistenţă pastoasă şi îşi păstrează claritatea. In general se admite că unsorile de aluminiu sunt (din punct de vedere chimic-coloidal) structural analoage unsorilor de calciu, adică un schelet de săpun s'ar afla fin dispersat în uleiu şi acest sistem solidificat ar da gelul. O foarte mică cantitate de apă (circa 0,1%) ar ameliora calităţile de stabilitate, însă unsoarea se poate menţine şi fără apă. După Velikovski, această mică cantitate de apă ar fi necesară numai în cazul unei concentraţii mici de săpun şi în prezenţa unui uleiu cu viscozitate mică. Acest autor indică la fel că, pentru concentraţii mai mari de săpun, stabilitatea este posibilă şi fără apă.

Când se încălzesc repetat unsorile de aluminiu din acizi graşi saturaţi, la o temperatură ceva mai joasă decât cea de topire, ele îşi pierd consistenţa pastoasă şi recapătă structura gelatinoasă, ceea ce denotă o redisolvare a oleocristalelor săpunurilor coagulate anterior. Acest fenomen care este propriu într'o oarecare măsură şi unsorilor pe bază de săpun alcalin, nu se observă în practică la unsorile pe bază de săpun de metale alcalino-pământoase.

Scanned with OKEN Scanner

c) *Structura unsorilor pe bază de săpun de metale grele* Dintre săpunurile metalelor grele, cele mai întrebuințate la prepararea unsorilor consistente sunt cele de plumb. La fel ca în cazul unsorilor cu săpun de aluminiu, săpunurile acizilor saturați formează cu uleiul mineral un sistem plastic, la concentrații mari Săpunurile acizilor nesaturați formează cu uleiurile minerale sisteme lichide de soluri relativ slab vâscoase.

Cu toate că structura coloidală a unsorilor pe bază de săpun de metale grele încă nu a fost supusă unui studiu special, se pare că este totuși cea mai simplă. Caracterul pastos al unsorilor de plumb cu acizi grași saturați, nu se schimbă la încălzire, spre deosebire de unsorile pe bază de săpun de aluminiu. Aceste săpunuri nu dau naștere la elemente microcristaline lungi și leagă uleiul într'o măsură mult mai mică decât săpunurile metalelor ușoare, alcaline sau alcalino-pământoase. Aceste unsori sunt necesare pentru formarea unei baze pentru adausurile care măresc adezivitatea și rezistența la presiune (compuși de sulf și fosfor) la unsorile de înaltă presiune.

3. Structura unsorilor emulsionate

Prin structura lor coloidală, unsorile emulsionate formează o categorie complet aparte. Spre deosebire de unsorile studiate mai sus, în care una din faze este solidă, în unsorile emulsionate ambele faze sunt lichide. Stabilitatea unsorilor emulsionate este condiționată de doi factori: un grad înalt de dispersie a fazei emulsionate și proprietățile mecanice ale membranelor formate de stabilizator la suprafața picăturilor fazei de dispersie.

Când se amestecă mai multă vreme un uleiu mineral cu apă, se obține o emulsie. Dacă se lasă această emulsie în stare de repaos, ea se desface în scurt timp în elementele componente care se separă în două straturi.

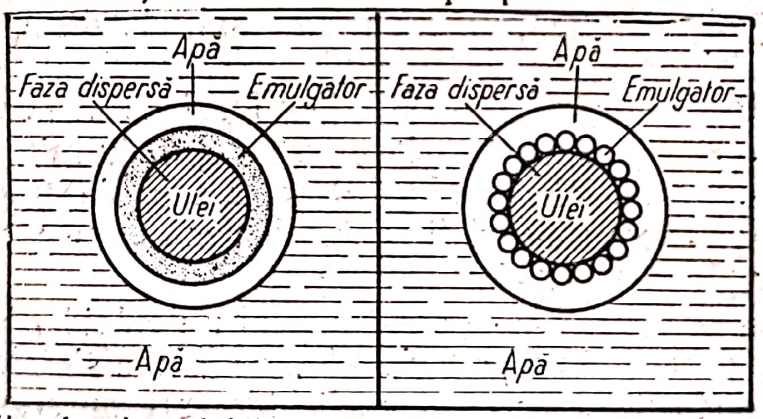
Dacă se adaugă însă la acest sistem un coloid adecvat, solubil în uleiu, se va obține prin amestecare o emulsie stabilă uleiu-apă. Când avem în prezență două lichide care nu sunt miscibile, suprafața de contact între ele este formată dintr'un strat subțire de câteva milionimi de milimetru, în care cele două faze se întrepătrund. Tensiunea superficială la limita între cele două lichide nemiscibile se numește tensiune superficială de margine. S'a dovedit că stratul de contact este o membrană solidă la suprafața de contact lichid-lichid.

S'a explicat astfel sistemul coloidal: dacă o membrană de oleină acoperă o suprafață de apă și în apă adăugăm puțin

hidroxid de sodiu sau de potasiu, grupele OH sunt adsorbite. Prin grupele COOH din substanţa grasă care sunt orientate în jos, pieliţa capătă o extindere a părţii inferioare, fără ca partea superioară (hidrocarburile) să participe la această extindere. Pieliţa se întinde în jos şi din ea se formează, în ultimă instanţă, o particulă care se separă la suprafaţă. Interiorul acestei particule este format din catene lungi de hidrocarbură. Mărimea particulelor coloidale este determinată de diferenţa de mărime a celor două capete ale moleculei. Partea „hidrocarburi" a moleculei are tendinţa de a se disolva în uleiu, pe când partea metalică înclină spre apă. Deci, dacă părţile uleioase se pot strânge mai mult decât părţile metalice, pieliţa dela limita lichid-lichid se va înclina spre uleiu şi vom avea o emulsie uleiu în apă. Acesta este cazul în prezenţa săpunurilor de sodiu şi potasiu.

Dacă însă suntem în prezenţa săpunurilor metalelor bi- şi polivalente, (alcalino-pământoase, aluminiu, metale grele) vom vedea că pieliţa dintre cele două straturi de lichide se înclină în spre apă şi emulsia ce se obţine este o emulsie de apă în uleiu. Explicaţia este că săpunurile alcalino-pământoase, de aluminiu, etc., ale acizilor graşi superiori, sunt practic insolubile în apă şi deci partea care se extinde este cea uleioasă, iar cea care se strânge este cea metalică.

Stabilizatorul fiind un component obligatoriu al unsorilor emulsionate stabile, trebue să aibă proprietatea de a se disolva



Emulgătorul este solubil Fig. 21. Emulgătorul este solid

coloidal în acea fază care formează mediul exterior de dispersie al emulsiei. Trebue să aibă şi o înrudire cu mediul de dispersie pentru a putea forma în jurul picăturilor un înveliş al acestui mediu, adăugând stratului absorbit o rezistenţă mecanică suplimentară. Când stabilizatorul se găseşte în concentraţii mari, el formează cu mediul de dispersie un gel, mărind şi mai mult stabilitatea emulsiei. Afară de substanţele solubile în una din faze, prafurile cu o dispersie mare pot fi şi ele emulgatorii acestor

Scanned with OKEN Scanner

unsori. Particulele solide, prin amestecare, se lipesc de suprafața picăturilor de lichid, stabilizându-le (fig. 21).

Unsorile emulsionate, prin structura lor coloidală, se împart în două mari categorii: emulsii de tip „apă în uleiu" și „uleiu în apă". Ambele pot fi sau lichide sau plastice. Proprietățile mecanice și fizico-chimice ale unsorilor emulsionate depind de gradul de dispersie, de concentrația stabilizatorului, precum și de concentrația și proprietățile fazelor emulsiei.

Tipul emulsiei depinde în special de proprietățile stabilizatorului. Stabilizatorii hidrofili formează emulsii de tip „uleiu în apă", iar cei hidrofobi emulsii „apă în uleiu". O întrebuințare actuală o au unsorile emulsionate stabilizate cu săpunuri de sodiu sau calciu.

Unsorile consistente emulsionate având importante concentrații de săpunuri hidrofobe (de ex. de calciu) reprezintă o emulsie a cărei fază dispersă exterioară are structura coloidală, formată din săpun și uleiu mineral, iar faza dispersă interioară o formează apa. Stabilizatorii acestor emulsii, în afară de săpun, sunt și diverse substanțe în praf, cu o suprafață foarte mare. Un astfel de stabilizator poate fi varul în praf fin, care se introduce în exces, în comparație cu cantitatea necesară pentru saponificarea tuturor componenților grași în vederea obținerii unei unsori stabile. O cantitate importantă din acest exces de var poate fi înlocuită cu alte corpuri sub formă de praf, de ex. argilă, dacă acestea sunt hidrofobizate.

In unsorile emulsionate apa este un component important și de aceea modificarea conținutului ei schimbă fundamental proprietățile mecanice și fizico-chimice ale unsorii. Chiar variații cât de neînsemnate în conținutul de apă provoacă importante variații ale consistenței, viscozității, temperaturii de picurare și stabilității coloidale.

Deoarece mediul de dispersie al acestor unsori este la rândul său compus dintr'un sistem coloidal format dintr'o fază solidă și una lichidă, în unsorile consistente emulsionate se găsesc trei faze volumetrice, fiecare în parte influențând asupra proprietăților unsorii. Astfel unsorile emulsionate de acest fel pot da naștere la o emulsie stabilă, chiar dintr'un gel nestabil și apă; în acest caz numai după un timp îndelungat va separa uleiul. Se poate forma o emulsie nestabilă dintr'un gel stabil cu apă și în acest caz va separa apa.

In felul acesta înțelesul de stabilitate coloidală este mai complicat decât la unsorile obișnuite. Același lucru se poate spune și despre celelalte proprietăți ale lor.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL V

MATERII PRIME

Materiile prime utilizate în industria unsorilor sunt uleiurile vegetale, grăsimile animale, acizii naftenici, uleiurile minerale, diverse ceruri şi vaseline şi materiale anorganice de saponificare sau umplutură.

A. GRĂSIMI ŞI ULEIURI

Grăsimile, uleiurile şi cerurile se găsesc în mod natural în vegetale şi organisme animale, dela cele mai simple la cele mai complexe. Stadiul primar al producţiei materiilor grase se găseşte în domeniul vegetal. Hidraţii de carbon sintetizaţi de plantă din bioxid de carbon şi apă, sub acţiunea enzimelor şi a luminii solare, sunt transformaţi în corpi graşi, mai ales în perioada de maturizare a seminţei şi fructului. Grăsimile sunt depuse în general în ţesuturile care înconjură embrionul sau germenele grăuntelui (endospermă), sau în ţesutul cărnos extern (pericarp) care în cele mai multe cazuri înveleşte grăuntele.

Uleiuri animale sau vegetale sunt picături grase care la temperatura obişnuită sunt în stare lichidă, spre deosebire de grăsimi, care la aceeaşi temperatură au consistenţă pastoasă sau solidă. Materiile grase sunt gliceride, adică combinaţii ale acizilor graşi superiori cu glicerina; ele mai conţin şi alte produse secundare. Acizii graşi sunt compuşi oxigenaţi ai hidrocarburilor.

Caracteristica acizilor graşi este grupul carboxilic COOH.

Acizii graşi se clasifică în acelaşi fel ca şi hidrocarburile, în compuşi saturaţi şi nesaturaţi.

Avem deci două grupe mari de acizi graşi:

1) acizi saturaţi; 2) acizi nesaturaţi.

Acizii nesaturaţi se împart la rândul lor în acizi nesaturaţi, cărora le lipsesc 2—4—6—8, etc., atomi de hidrogen.

Acizii graşi mai importanţi ai uleiurilor animale şi vegetale, sunt:

seria $C_n H_{2^n} O_n$ saturată: acid butiric $C_4H_8O_2$,
acid capronic $C_6H_{12}A_2$, acid lauric $C_{12}H_{24}O_2$,
acid palmitic $C_{16}H_{32}O_2$, acid stearic $C_{18}H_{36}O_2$,
acid arahidic $C_{20}H_{40}O_2$, etc.
seria $CH_{2n} . {}_2O_2$, acid oleic $C_{18}H_{34}O_2$,
acid erucic $C_{22}H_{42}O_2$;

seria $C_n H_{2n-4}O_2$: acid linoleic $C_{18}H_{32}O_2$;
seria $C_n H_{2n-6}O_2$: acid linoleic $C_{18}H_{30}O_2$.

Uleiul de ricin este format din gliceride ale acidului ricinoleic $C_{18}H_{33}(OH)O_2$; el conţine pe lângă grupul carboxilic, un grup oxidril.

In uleiuri se mai găsesc în proporţii mici produşi derivând din oxidarea acizilor graşi. Deoarece acizii nesaturaţi pot absorbi oxigen, ei pot fixa în unele cazuri, unul sau mai multe grupuri de oxidril sau grupuri cetolice şi cetonice. Admiţând această ipoteză se explică formarea acizilor oxidaţi care pot fi numiţi o x i a c i z i. Oxiacizii care se găsesc în toate uleiurile, provin din oxidarea acizilor naturali. Astfel proporţia oxiacizilor într'un uleiu nu e niciodată constantă. Prezenţa acestora poate fi considerată ca o alterare a uleiurilor, care nu au iniţial aceste grupuri.

1. Proprietăţile generale ale acizilor graşi

Densitatea sau greutatea specifică a acizilor graşi este inferioară celei a apei. Un acid gras saturat conţinând acelaşi număr de atomi de carbon ca unul nesaturat, are o densitate superioară. Rezultă că greutatea specifică a unui acid gras este cu atât mai ridicată cu cât saturaţia este mai completă, bineînţeles când este vorba de hidrocarburi cu acelaşi număr de atomi de carbon. Acizii graşi pot fi solizi sau lichizi. Acizii graşi saturaţi sunt mai tari decât cei nesaturaţi. Acizii graşi cu un număr mai mare de atomi de carbon, din seria saturată, sunt mai tari decât acei cu lanţ mai scurt.

Solubilitatea în apă descreşte cu creşterea numărului atomilor de carbon. Solubilitatea în alcool scade odată cu creşterea numărului de atomi de carbon ai lanţului.

Punctele de topire şi de congelare ale acizilor saturaţi sunt mai ridicate decât cele ale acizilor nesaturaţi cu acelaşi număr de carboni. In aceeaşi serie, punctele de topire şi de congelare se măresc pe măsură ce creşte numărul atomilor de carbon. In numeroase cazuri, un amestec de doi acizi graşi cu puncte de congelare diferite pot da un corp congelând la o temperatură intermediară determinată, ca şi cum ar fi un singur individ. Un astfel de amestec se numeşte un e u t e c t i c.

Acizii graşi au proprietatea de a fi antrenaţi cu vapori de apă. Corpii graşi mai puţin saturaţi au proprietatea de a devia lumina mai mult decât cei saturaţi. In aceeaşi serie saturată acizii care au indicele de refracţie cel mai ridicat sunt acei care au cei mai mulţi atomi de carbon. Acizii sunt rău conducători

Scanned with OKEN Scanner

de căldură şi electricitate. Greutatea moleculară a acizilor graşi este în funcţie de numărul de atomi de carbon şi de celelalte elemente. Acizii saturaţi au o greutate moleculară mai mare decât cei nesaturaţi cu acelaşi număr de atomi de carbon.

Acizii graşi se combină cu bazele, dând săruri grase numite săpunuri. Sărurile alcaline sunt solubile în apă fiartă. Aceste soluţii au caracteristicele soluţiilor coloidale. Sărurile alcalino-pământoase (bariu, stronţiu, calciu) şi acele ale metalelor grele: zinc, mangan, cobalt, nichel, etc., sunt insolubile. Trebue menţionat că sărurile sau săpunurile de plumb ale acizilor saturaţi sunt insolubile în eter şi că dimpotrivă, aceleaşi săruri provenind din acizi nesaturaţi sunt solubile în acest solvent. Săpunurile de plumb ale acizilor având un lanţ scurt de atomi de carbon, sunt solubile în apă. Sărurile celorlalţi acizi sunt insolubile. Sărurile de potasiu ale acizilor graşi cu un conţinut mare de carbon sunt greu solubile în alcool, pe când sărurile de potasiu ale celorlalţi acizi sunt solubile în acest solvent.

In general acizii graşi sunt stabili la temperatură obişnuită. Cu timpul ei se dedublează cu atât mai uşor cu cât lanţul este mai lung.

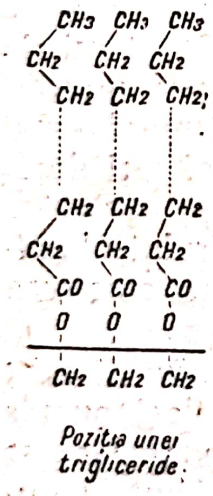


Fig. 22.

Acizii graşi nesaturaţi se pot polimeriza dând produşi a căror sumă elementară este egală cu aceea a componenţilor produşilor de polimerizare. Se poate totuşi ca în această polimerizare să fie puse în libertate apă şi bioxid de carbon.

a) *Caracteristice fizice ale uleiurilor vegetale şi animale*

Cercetări făcute cu ajutorul razelor X asupra unui strat de acid gras pe apă, au pus în evidenţă o serie de pelicule subţiri suprapuse, şi de formă lunguiaţă. Funcţia acidă COOH este aceea care se găseşte în contact cu apa, în molecula cu care este legată. Pe de altă parte într'un strat polimolecular, moleculele sunt totdeauna orientate simetric în sens perpendicular pe suprafaţa apei.

Cauza pentru care moleculele în contact cu apa au funcţia acidă COOH atrasă în spre apă, provine din afinitatea radicalului OH pentru apă. Totuşi gliceridele, cu toate că nu conţin acest OH, prezintă aceeaşi orientare, şi în acest caz radicalul gliceric este acela care sufere atracţia apei (fig. 22.)

In toate aceste cazuri s'a constatat că radicalul metil CH_3 se găseşte în partea opusă. In timp ce la prima moleculă, plecând dela suprafaţa apei cu care ea se găseşte în contact, legătura se face totdeauna prin elementul activ COOH, legătura dintre prima şi a doua moleculă se face prin radicalele CH_3. Apoi, molecula ia o poziţie simetrică cu prima. Prezenţa metilului produce formarea de straturi paralele mobile unele faţă de altele, forţele de atracţie între grupurile metil fiind foarte mici.

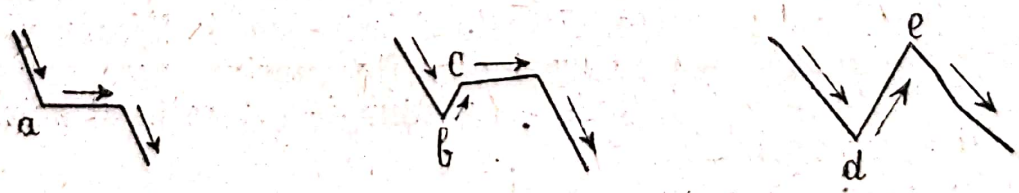
Punctul de congelare este temperatura la care un uleiu începe să congeleze devenind mai întâi tulbure, apoi apropiindu-se de starea solidă; aceasta se observă înclinând eprubeta în care se află uleiul şi constantând dacă se produce o deformare a volumului conţinut. Uleiurile fiind amestecuri de diferite gliceride, nu trec din starea lichidă în starea solidă la o temperatură fixă, ci prezintă totdeauna o fază intermediară în care timp se tulbură. Determinarea punctului de congelare a unei materii grase are o importanţă relativă pentru analiza sa, ea efectuându-se în general asupra acizilor graşi.

Punctul de congelare al unui acid gras nu are nicio legătură cu acela al uleiului din care provine. Punctul de congelare al amestecului de acizi graşi al unui uleiu este media punctelor de congelare ale diferiţilor acizi care-l compun.

Punctul de congelare total se determină în acelaşi mod ca punctul de topire al uleiurilor. Se utilizează un amestec refrigerent.

Punctul la care temperatura se ridică, ca urmare a căldurii desvoltate în interiorul uleiului congelat, se numeşte p u n c t d e c o n g e l a r e.

In cazurile când nu se produce o urcare de temperatură, se consideră drept punct de congelare temperatura care a rămas mai mult timp constantă, figurându-se ca o linie orizontală în linia frântă de coborîre. Graficul temperaturii poate să fie reprezentat prin una din următoarele 3 figuri:



— In cazul întâiu temperatura coboară până în punctul *a* urmează o linie orizontală, apoi descreşterea de temperatură continuă în chip constant. Punctul de congelare sau de solidificare este temperatura liniei *a*.

— In cazul al doilea, temperatura coboară până în punctul *b*, urcă în *c*, rămâne un moment constantă apoi continuă să descrească. In acest caz *c* este punctul de congelare.

— In al treilea caz, temperatura coboară până în punctul *d*, urcă imediat în *e*, apoi coboară din nou. In acest caz *e* este punctul de congelare.

b) *Proprietăţile chimice ale materiilor grase*

Proprietăţile chimice ale materiilor grase rezultă direct din compoziţia lor. Se ştie că uleiurile vegetale şi animale sunt formate dintr'un amestec de trigliceride, adică din esteri formaţi din combinarea acizilor graşi cu glicerina. Există însă alte substanţe în afara acestor trigliceride, ca de exemplu lecitina, materii colorante şi steroli, în proporţii mici. Faţă de această proporţie restrânsă, grăsimile pot fi considerate ca esteri ai glicerinei, chimic puri. Diferenţele dintre uleiurile de origini diverse provin din diversele proporţii în care ele conţin diferitele gliceride ale acizilor graşi. De exemplu seul conţine o mai mare proporţie de trigliceride ale acizilor stearic şi palmitic şi o mai mică proporţie de oleic. Aceste proporţii sunt însă variabile. Uleiul de in conţine o mică proporţie de acid stearic şi palmitic şi în proporţie mai mare gliceride ale acizilor oleic, linoleic şi linolenic. In uleiul de rapiţă sau de muştar se găseşte în proporţie mai mare acidul erucic. Uleiul de ricin este caracterizat prin prezenţa acidului ricinoleic. Acidul linolenic caracterizează uleiurile sicative, iar cel butiric caracterizează untul. Se poate spune că fiecare uleiu se deosebeşte prin proporţiile de acizi care-l constitue, sau mai bine spus, prin proporţiile de gliceride ale acestor acizi.

Proprietăţile chimice ale acizilor dau loc la indici care caracterizează fiecare uleiu. Dacă se observă compoziţia calitativă şi cantitativă a grăsimilor, se constată că aceşti indici sau coeficienţi caracterizează în mare măsură aceste grăsimi. Ei sunt de mare importanţă în analiza uleiurilor şi a grăsimilor. Trebue menţionat că indicele de iod este cel mai important în analiza chimică a materiilor grase. El este diferit pentru fiecare uleiu, iar fiecare din acestea are un indice fix cuprins între anumite limite. Indicele de iod depinde de gradul de saturaţie al acizilor materiei grase analizate.

Indicele de saponificare este mai puţin important pentru identificarea unei grăsimi. Totuşi el constitue baza chimiei analitice a corpurilor grase, deoarece acestea se deosebesc unele de altele prin funcţia chimică determinată prin acest indice.

Scanned with OKEN Scanner

Importanţa indicelui de saponificare rezultă din faptul că stă la baza calculului utilizării reactivilor chimici în industria săpunurilor şi a unsorilor. Cum s'a arătat, materiile grase rezultă din combinarea glicerinei cu acizii graşi. Această reacţie constitue principiul fabricării săpunurilor. Dacă se tratează un uleiu cu sodă sau potasă caustică, săpunul format nu este altceva decât o combinare a acidului gras din uleiu cu metalul alcalin. Reacţia este totdeauna însoţită de o degajare de apă, care se alătură radicalului gliceric. Dacă luăm ca exemplu reacţia gliceridei acidului oleic cu sodă, avem ecuaţia următoare:

$$(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 + 3\,KOH = 3KOOC\,C_{17}H_{33} + C_3H_5\,(OH)_3$$

sau în formulă desvoltată:

$$C_3H_5\begin{matrix}C_{17}H_{33}\,COO+KOH\\ C_{17}H_{33}\,COO+KOH\\ C_{17}H_{33}\,COO+KOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_{17}H_{33}COOK\\ C_{17}H_{33}COOK\\ C_{17}H_{33}COOK\end{matrix} + C_3H_5\begin{matrix}OH\\ OH\\ OH\end{matrix}$$

Se ştie că acizii graşi sunt monobazici şi că glicerina este trivalentă. Din această cauză fiecare moleculă de glicerină se combină cu 3 molecule de acid. Hidroxizii alcalini sunt de asemenea monobazici. O moleculă de acid gras se combină cu o singură moleculă de hidroxid alcalin.

Trebue observat că prin saponificare se mai înţelege şi separarea celor două părţi componente ale gliceridelor, adică punerea în libertate a glicerinei pe de o parte, şi a acidului gras pe de alta. Prezenţa apei este necesară în această reacţie. Putem lua ca exemplu ecuaţia următoare:

$$C_3H_5\begin{matrix}RCOO + HOH\\ RCOO + HOH\\ RCOO + HOH\end{matrix} = \begin{matrix}RCOOH\\ RCOOH\\ RCOOH\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\ OH\\ OH\end{matrix}C_3H_5$$

Toţi acizii graşi sunt monobazici şi pentru fiecare moleculă trebue o moleculă de KOH. Diferiţii indici de saponificare pentru fiecare acid provin din diferitele greutăţi moleculare ale acizilor. Dacă această greutate este mai mare pentru un acid decât pentru altul, cum fiecare acid se combină cu aceeaşi greutate de KOH, primul acid va avea un indice de saponificare mai mic, căci în raport cu greutatea sa, el se combină cu o mai mică cantitate de KOH. Indicele de saponificare depinde exclusiv de

Scanned with OKEN Scanner

greutatea moleculară a acizilor graşi ai uleiului. Se poate stabili următoarea lege chimică: *indicele de saponificare este invers proporţional cu greutatea moleculară a acizilor graşi.*

Se ştie de asemenea că greutatea moleculară a acizilor graşi depinde de lungimea lanţului de carboni şi acesta de numărul atomilor de carbon. Legea de mai sus se poate exprima şi astfel: *indicele de saponificare este în raport invers cu numărul atomilor de carbon ai lanţului acizilor graşi.* Această lege nu este cu totul exactă, dacă se consideră caracterul mai mult sau mai puţin saturat al unor acizi care au acelaşi număr de atomi de carbon. Greutatea moleculară este mai mică pentru acizii nesaturaţi, însă diferenţele sunt foarte mici. Ele depind de conţinutul în hidrogen (care, după cum se ştie, este elementul cu cea mai mică greutate atomică). Uleiurile şi grăsimile vegetale şi animale care se găsesc în natură, conţinând trigliceride cu un număr diferit de atomi de carbon, putem explica cauza diferenţelor indicilor de saponificare comparând de exemplu uleiul de măsline de indice mediu, cu uleiul de rapiţă, primul având un indice mai mare. celălalt mai mic. Uleiul de măsline are un indice mediu pentrucă acizii intrând în compoziţia sa, au o greutate moleculară corespunzând unui lanţ cu 18 atomi de carbon. Uleiul de rapiţă are un indice mai mic din cauza acidului erucic pe care-l conţine, şi care are 22 de atomi de carbon. Uleiurile care cuprind acizi cu lanţuri scurte, de ex. acid butiric cu 4 atomi de carbon, capronic, cu 6 atomi de carbon, au greutatea moleculară medie a acizilor 250···270, cele care conţin acizi cu lanţuri lungi au greutatea moleculară medie 270·· 284. Indicele de saponificare al untului, care conţine acid butiric, este 218···245, iar indicele de saponificare al uleiului de măsline este 190 şi al uleiului de rapiţă 175. Se vede că aceste valori sunt în sens invers cu greutăţile lor moleculare.

Relaţii între indicele de saponificare şi compoziţia uleiului. Saponificarea este o proprietate caracteristică a materiilor grase, care le deosebeşte de altele. Prin această proprietate se pot deosebi uleiurile vegetale şi grăsimile animale de uleiurile minerale şi de toate celelalte substanţe nesaponificabile. Pentru a exprima numeric capacitatea de saponificare a unei grăsimi, ne servim de unele măsuri, exprimate prin numere numite i n d i c i.

Scanned with OKEN Scanner

Indicele de saponificare este numărul de miligrame hidroxid de potasiu pur necesar pentru un gram de uleiu. Reacţia se face în două faze: neutralizarea şi saponificarea propriu zisă. Acţiunea hidroxidului de potasiu diluat este variabilă; dacă se operează la rece potasa nu neutralizează decât acizii liberi. Dacă se lucrează la cald, se pune în libertate glicerină şi saponificarea este totală. Se poate considera că acţiunea hidroxidului de potasiu serveşte la aceste două determinări diferite: prima dă aciditatea liberă socotind cantitatea de hidroxid necesară neutralizării uleiului, lucrându-se la rece. A doua indică în schimb cantitatea de hidroxid de potasiu care se combină cu uleiul pentru a se transforma în săpun, operaţia făcându-se la cald. Aceste determinări dau deci: 1. aciditatea uleiului, 2. cantitatea totală de uleiu (hidroxid de potasiu utilizat la rece şi la cald), 3. cantitatea de uleiu neutral rezultată din diferenţa dintre cantitatea totală de uleiu dela punctul 2. şi cantitatea de acizi din uleiu dela punctul 1.

Indicele de iod. Este determinarea cea mai importantă pentru identificarea unei grăsimi. Cu acest indice se poate uşor caracteriza un amestec de un uleiu cu alte uleiuri. Am văzut că indicele de saponificare este în legătură cu greutatea moleculară a uleiurilor. Indicele de iod caracterizează constituţia intimă a tuturor acizilor dintr'o materie grasă. Indicele de iod se exprimă prin numărul de grame de iod absorbit de 100 g uleiu sau prin procentajul de iod necesar saturării unui uleiu. Corpurile care servesc de bază acestui indice sunt exclusiv acizii graşi. Absorpţia de iod depinde de conţinutul lor în hidrogen.

Pentru a înţelege mai bine mecanismul chestiunilor tratate în acest capitol, trebue să vedem care este diferenţa în ce priveşte conţinutul de hidrogen între hidrocarburile saturate şi nesaturate; în prima grupă se plasează parafinele, în a doua toate celelalte, mai sărace în hidrogen. Astfel, pe când în prima grupă formula generală este $C_n H_{2n+2}$ în toate celelalte avem: seria olefinelor, formula generală $C_n H_{2n}$, seria acetilenică, $C_n H_{2n-2}$, urmează $C_n H_{2n-4}$ şi a. m. d.

Toate uleiurile vegetale lichide la temperatura ordinară au indici de iod superiori grăsimilor solide. In ceea ce priveşte uleiurile însăşi, ele se împart după puterea lor de uscare în aer şi la lumină în semisicative, nesicative şi sicative. Această sicativitate depinde mai ales de gradul de nesaturaţie al uleiurilor. De

aceea, indicele de iod caracterizează exact grupurile de uleiuri indicate în practica lacurilor și a vopselelor.

Avem următoarele grupe:

1) uleiuri sicative care au un indice de iod mai mare ca 130;
2) uleiuri semisicative cu indicele cuprins între 100 și 130;
3) uleiuri nesicative cu indicele cuprins între 75 și 100.

La grăsimile solide, indicele de iod este și mai mic decât la uleiurile fluide nesicative pentrucă în compoziția acestor grăsimi intră o mare proporție de acizi saturați.

2. Grăsimi animale

a) *Seul.* Seul se obține prin topirea grăsimii depuse pe diferite organe interne ale animalelor, bovine (seu de bou) și ovine (seu de berbec). El este consistent și are coloare albă sau gălbuie, când este de curând topit, este aproape fără miros și fără gust, iar când este ținut la lumină și în contact cu aerul râncezește, luând un miros caracteristic.

Seul netopit brut, de calitate superioară, conține în medie 10% apă, 1% țesuturi și 89% grăsime formată în cea mai mare parte din tristearină, tripalmitină și trioleină. Seul topit conține până la 0,7% apă și circa 0,07% impurități (substanțe minerale).

Acizii grași care se găsesc combinați cu glicerina în compoziția seului de bou sunt:

a) acizi grași solizi în proporție de 50···60%,
b) acizi grași lichizi în proporție de 40···50%.

Această proporție este însă variabilă după calitatea grăsimii.

Dacă din seu se scoate, prin presare, oleomargarina, el ia denumirea de seu presat, având în compoziția sa numai tristearați și tripalmitați. Ca atare el servește ca materie primă la prepararea lumânărilor.

Seul este solubil în cloroform, eter, benzină și insolubil în alcool rece. (La cald este solubil în 40 de părți alcool de 95°).

Punctul de solidificare al unui seu de bună calitate este cca 35···38°, iar al seului obișnuit variază între 30···35°. Seul presat are punctul de solidificare peste 45°. Pentru aprecierea valorii comerciale a seului, determinarea punctului de congelare al acizilor grași totali, insolubili în apă, ocupă în analiza lui un loc de cea mai mare importanță.

Temperatura la care congelează acizii grași totali, insolubili în apă, exprimă t i t l u l grăsimii.

Scanned with OKEN Scanner

Un seu pur şi de prima calitate dă circa 95% acizi graşi cu titlul de circa 44.

Seul brut, cum se dobândeşte la desfacerea animalelor tăiate, se sortează imediat în abatoare pe calităţi, pe de o parte masele de grăsimi de lângă plămâni, rinichi, intestine, pe de altă parte cele dela picioare, ţesuturile de grăsimi îmbinate cu piele, muşchi şi sânge. Prelucrarea acestor varietăţi de seu crud se face sau prin topire uscată sau prin topire umedă. Procedeul de topire uscată se poate face cu foc direct sau prin încălzire indirectă, prin aburi, apă caldă sau aer cald.

La topirea umedă se face o deosebire între topirea cu apă, la care se adaugă din când în când cantităţi reduse de acid sulfuric sau soluţii de sodă caustică pentru ca membranele celulare să devină mai permeabile, şi topirea cu aburi direcţi la presiune obişnuită sau ridicată.

Topirea la foc direct se face în cazane de fier descoperite, în care seul brut, tăiat mărunt în prealabil, se încălzeşte prin amestecare continuă. Pentru a se evita arderea la fundul cazanului se adaugă o cantitate mică de apă. După terminarea operaţiunii de topire masa este lăsată să stea mai mult timp pentru limpezire, pe urmă se scurge grăsimea separând-o de jumări şi se toarnă în butoaie. Jumările se presează într'o presă obţinându-se astfel o grăsime de calitatea a doua. Turtele de jumări rămase în presă se întrebuinţează la hrana vitelor.

Topirea prin aburi indirecţi se face în cele mai multe cazuri în cazane duplicate prevăzute cu agitator.

După procedeul umed, topirea seului brut se face în autoclave cu ajutorul aburilor la presiune de 2 ··· 4 atmosfere, sau cu acid sulfuric diluat, în putini de lemn căptuşite cu plumb. La acest procedeu aburii rău mirositori care se formează se elimină printr'un burlan în directă legătură cu vasul de încălzire. Seul topit cu acid trebue spălat prin fierberi repetate cu apă şi apoi limpezit prin retopire cu o soluţie de sare sau salpetru. Randamentul în seu este, după materia primă, în medie de 50 ··· 70%.

Seul de vacă curat constă din 50···65% grăsimi solide şi 35···50% uleiuri lichide, după felul animalelor şi părţilor de corp de unde a fost scos seul. Greutatea specifică medie variază dela 0,923···0,926 la 20°; punctul de topire variază între 42···49°; iar punctul de întărire între 35···38°.

Seul are o mare capacitate de ungere şi deoarece conţine mai puţini acizi graşi liberi decât cele mai multe uleiuri vegetale,

Scanned with OKEN Scanner

este o unsoare excelentă pentru cilindrii de aburi, mai ales că punctul ei de aprindere este de peste 250°. Viscozitatea sa după Engler variază astfel:

$$V_{50^0} = 5{,}19 \qquad V_{100^0} = 2{,}5 \qquad V_{150^0} = 1{,}7$$

Cifra de saponificare variază dela 193···200 mg KOH pentru un gram de substanță. Punctul de topire al acizilor grași variază între 43···49, iar punctul de întărire (titlul) între 38···47.

Seul este utilizat în industria unsorilor tehnice, în industria tăbăcăriei și a săpunului.

b) *Grăsimea de oase.* Grăsimea de oase se obține din măduva oaselor după trei metode și anume:

1. prin fierbere cu apă sau
2. cu aburi (acest procedeu presupune încălzirea cu aburi saturați) și
3. o extracție cu un solvent (benzină, sulfură de carbon sau tetraclorură de carbon).

La toate aceste trei metode oasele sunt în prealabil fărâmițate. Cea mai bună metodă din punct de vedere calitativ, însă care dă un randament mic, este aceea a fierberii cu apă. Randamentul cel mai mare se obține prin extracție, însă în acest caz, produsul are un miros urît; avantajul metodei este că pierderea în cleiu este mult mai mică decât la celelalte două. Coloarea acestei grăsimi este brună. Prin rafinare, coloarea se deschide și mirosul neplăcut dispare. Prin presare la temperatură normală a grăsimii de oase în prealabil deglicerinată se obține ca filtrat oleină, iar în presă, stearină brută. Aceste produse rafinate ne dau oleina și stearina comercială. Grăsimea de oase se mai utilizează în tehnica unsorilor consistente pentru a le da anumite calități.

c) *Grăsimea de lână (lanolina).* Se obține la spălarea lânei oilor merinos — țurcană. Lâna conține 25···30% grăsime și săruri de potasiu. Prin spălare cu o soluție de săpun în apă și cu un exces de carbonați alcalini, aceste produse sunt îndepărtate de pe lână. Apele de spălare sunt centrifugate și astfel se separă grăsimea de apă. Grăsimea mai poate fi extrasă cu solvenți derivați ai țițeiului, eter sau sulfură de carbon. Insă prin această metodă lâna este complet degresată și își pierde elasticitatea și maleabilitatea, spre deosebire de prima metodă, unde lâna își mai păstrează un mic procent de grăsime. Grăsimea obținută, adică lanolina brută, este o masă unsuroasă, de coloare închisă, cu miros neplăcut, greutate specifică la 15° 0,937, punct de topire 39···42°. Lanolina brută este formată în cea mai mare

Scanned with OKEN Scanner

parte din colesterină și esteri cerotici, ester palmitincolesterinic și ester stearincolesterinic. Prin distilarea lanolinei brute cu aburi supraîncălziți se obține un amestec de colesterină și acizi grași liberi.

Grăsimea de lână neutrală se deosebește de grăsimile vegetale și animale prin faptul că la ea acizii grași nu sunt legați de glicerină, ci de colesterină și alți alcooli grași. Grăsimea de lână este foarte rezistentă la acțiunea agenților exteriori, nu râncezește și în condițiuni obișnuite este foarte puțin saponificabilă. Datorită marii capacități de absorpție pentru apă, ea este foarte indicată la o întreagă serie de utilizări tehnice. Lanolina rafinată, neutrală, este utilizată în industria cosmetică.

d) *Grăsimea de porc.* Prin grăsime sau untură de porc se înțelege produsul rezultat prin topirea părților grase din corpul animalului.

Grăsimea de porc conține acid lauric, miristic, palmitic. stearic și oleic în diverse proporții; ea se comercializează sub diferite calități, după modul de preparare.

Oricare ar fi proveniența, grăsimea de porc are coloare albă, consistență păstoasă, gust dulceag și miros special. Ținută la lumină și în contact cu aerul și căldura, râncezește ușor și capătă o coloare gălbuie.

Acizii grași care se găsesc combinați cu glicerina în compoziția unturii de porc topite sunt aproximativ:

Acidul palmitic 32%; acidul stearic 7%; și acidul oleic 60%: ea conține 0,20 ··· 0,35% substanțe nesaponificabile, printre care predomină colesterina.

Gradul de aciditate al unturii de porc este mic.

Grăsimea de porc alterată se va recunoaște prin gradul de aciditate crescut și prin gust și miros de grăsime râncedă.

Conținutul în apă al unturii de porc este relativ mic, de obiceiu cca 0,30···0,36%.

e) *Stearina și oleina.* Aceste produse se fabrică din grăsime de oase, din seu animal și grăsimi solidificate (hidrogenate), prin presare la rece și la cald. Ele sunt utilizate ca materii prime, intrând în compoziția unora dintre produsele fabricate în industria unsorilor consistente, a cauciucului, a lumânărilor, cosmetică, etc. Stearina și oleina sunt de fapt, din punct de vedere chimic, acizi grași, și anume: acid stearic și palmitic și acid oleic.

Pentru separarea acizilor grași de glicerină în grăsimi se folosesc diferite procedee de scindare (saponificare), și anume:

Scanned with OKEN Scanner

1. Scindarea în autoclave, care se face sub presiune, direct cu aburi de 6···10 atmosfere, în prezența unui catalizator care este de obiceiu oxidul de zinc.

2. Prin saponificare sulfurică, tratând grăsimile cu 4···12% acid sulfuric concentrat la temperatura de cca 120°. Prin acest tratament, paralel cu saponificarea, se formează și o cantitate nouă de acizi solizi din acizii lichizi și prin urmare o sporire a randamentului în stearină. Prin tratare cu acid sulfuric se formează un ester sulfuric al acidului stearic, care prin fierbere cu apă se transformă în acid oxistearic amestecat cu acid oleic.

Aceștia din urmă supunându-se distilării cu vapori de apă, o parte din acidul oleic se transformă într'un isomer solid, care este acidul isooleic, cu punct de topire 44 ··· 45°. Sporirea randamentului în acizi grași solizi atinge 15···16% la seu și grăsimi de oase și circa 18% la uleiul de palmier. Procedeul prin saponificare sulfurică se aplică astăzi combinat cu scindarea, în autoclav.

3. Procedeele prin scindare în vase deschise, la care agentul de saponificare este un reactiv preparat în mod special sau un ferment.

Acizii grași obținuți prin metodele de mai sus pot fi separați. Presarea se face la temperatură obișnuită. Materialul deglicerinat se pune în saci de păr de cămilă, iar aceștia se pun între platanele unei prese hidraulice. Oleina se scurge și este captată într'un vas și supusă apoi din nou unei presări, la temperatură scăzută, iar turtele de stearină se toarnă în tăvi. Aceste tăvi se depun fie într'o cameră de sudație, în care oleina rămasă iese la suprafața tăvii, de unde se poate scurge și este adăugată la masa de oleină recuperată mai sus, fie într'o presă hidraulică la cald, unde oleina se separă de stearină. Stearina brută rămasă în tăvi sau în pânze este rafinată cu acid sulfuric, uneori decolorată cu pământ, filtrată și turnată în forme. Aceasta este stearina rafinată.

Punctul de topire al stearinei comerciale este 55···57°. Ea conține acid stearic și palmitic, sub formă de eutectic.

f) *Uleiul de pește.* Peștii de diferite specii precum și rămășițele de pește care nu se mai pot consuma pentru alimentația umană servesc la extragerea uleiului de pește pentru scopuri tehnice. Deșeurile rezultate după extragerea uleiului se folosesc ca hrană pentru păsări.

Scanned with OKEN Scanner

Ca materie primă se deosebesc două categorii de pești și anume: pești grași și pești slabi; printre peștii grași care servesc mai mult la extragerea uleiului se numără diferite specii de scrumbii, somn, morun, etc. In general peștii nu conțin o proporție mare de materii grase. Astfel peștii uscați conțin 5···20% materii grase și din această cauză valorificarea privește mai mult făina de pește ce servește ca hrană pentru păsări. Peștii neuscați conțin 75···80% umiditate; umiditatea mare este cauza alterării peștilor și pentru conservare se recomandă o uscare cât mai rapidă.

Uleiul de pește în prezența celorlalte substanțe râncezește ușor și de aceea trebue extras cât mai repede posibil. Operațiunile pentru extragere sunt următoarele:

Zdrobirea materialului cu ajutorul a două suluri de valțuri rotative cu caneluri tăioase; sterilizarea prin încălzire indirectă cu aburi până la o temperatură de 100···105°; uscarea în cilindri suprapuși prevăzuți cu manta pentru încălzire cu aburi; extracția cu solvenți. Operația se începe printr'o încălzire prealabilă la 50°, apoi materialul este introdus în extractoare cu ajutorul unei pompe. După extracție, solventul este distilat în vid. Uleiul eliberat de solvent rămas pe fundul distilatorului se trece apoi în rezervoare de depozitare unde se face și clarificarea.

Uleiul de pește tehnic este utilizat în industria uleiurilor sulfonate pentru industria textilă și a tăbăcăriei și ca lubrifiant în mecanica de precizie. In mai mică măsură este utilizat la noi în țară în industria unsorilor consistente, pentru unsori speciale.

3. Uleiurile vegetale

a) *Uleiul de ricin.* Uleiul de ricin se produce în Republica Populară Română de foarte puțin timp. Fabricația rațională a uleiului de ricin a început prin anul 1930, când s'au produs cantități însemnate de boabe de ricin în țară. Boabele de ricin conțin un principiu toxic care rămâne în turte sau deșeuri, iar uleiul este un purgativ. Din aceste cauze prelucrarea ricinului trebue făcută cu o instalație separată cu totul de restul fabricii. Uleiul de ricin se consumă în cantități însemnate la ungerea motoarelor de aviație, în medicină, în industria textilă și a tăbăcăriei, în industria unsorilor consistente. Pentru obținerea uleiului, boabele de ricin se supun întâi unei operațiuni de purificare mecanică care are ca scop îndepărtarea prafului și impurităților mecanice

Scanned with OKEN Scanner

și apoi se calibrează boabele în scopul decorticării. Cojirea sau decorticarea se face cu ajutorul unor mașini, nu prin strivire ci printr'o mișcare de rotație centrifugală. Boabele de ricin decorticate sunt supuse întâi la presare la rece și apoi la cald, cu prese mecanice sau hidraulice; se utilizează și procedeul de extracție prin solvenți. Extracția se efectuează cu benzină care nu conține fracțiuni prea ușoare și numai la cald, adică solventul să fie încălzit până la 50···60°. Pentru epuizare, benzina trebue încălzită într'un preîncălzitor, iar contactul cu materialul trebue să fie mai lung ca la alte uleioase. Folosirea alcoolului, care este un solvent foarte bun pentru uleiul de ricin, nu se practică.

Turtele de presă ca și deșeurile sau resturile de extracție se folosesc ca îngrășăminte agricole.

Uleiul de ricin urmează să fie filtrat și depozitat.

Când uleiul de ricin provine din boabe de ricin umede și parțial atinse și este de coloare închisă, trebue rafinat pentru anumite scopuri. Din cauza marii viscozități, uleiul de ricin se rafinează greu.

Rafinarea se face prin neutralizarea uleiului cu leșie de sodă caustică de 6···7° Bé la temperatura de 95 ··· 97°; după un repaos de 4···5 ore se scurge săpunul și se spală cu o soluție de clorură de sodiu de 5%, apoi cu apă curată. Toate operațiunile se fac la cald. Albirea se face amestecând uleiul cu 2·· 4% pământ decolorant, activat cu 20 ··· 30% cărbune activ. Albirea se face după o uscare prealabilă și la temperatura de 80···85°.

b) *Uleiul de bumbac.* Uleiul de bumbac se prelucrează pe scară foarte întinsă în țările producătoare de bumbac, precum și în cele lipsite de alte semințe și fructe uleioase indigene.

Printre țările care prelucrează cele mai mari cantități de semințe de bumbac sunt: Uniunea Sovietică, Statele Unite, Egiptul, etc. In urma acțiunii întreprinse pentru aclimatizarea bumbacului, se seamănă astăzi în țara noastră cantități destul de mari de semințe de bumbac. Rezultatele și randamentele nu sunt încă satisfăcătoare.

Semințele de bumbac se obțin ca un deșeu dela planta bumbacului care se cultivă pentru fire, iar nu pentru semințe, și rezultă din operațiunea de egrenare care se efectuează de agricultori cu mașini speciale, înainte de a fi aduse la fabricile de uleiuri.

Scanned with OKEN Scanner

Semințele sunt prelucrate mai întâi în mașina de descămare unde li se ia cea mai mare parte din puf și din impuritățile mecanice. Spre a putea fi trecute la fabricație, semințele trebue purificate complet. Această operație se face în mașini speciale pentru purificat semințe de bumbac. Apoi semințele sunt decorticate; cojile rezultate sunt îndepărtate și utilizate drept combustibil la cazane.

Semințele decorticate se prelucrează prin presare sau prin procedeul de extracție. Presarea se face la presele mecanice cu șurub, în care caz se obține un uleiu de calitatea întâia, apoi cu presele hidraulice, pentru a obține un uleiu de calitate inferioară. Pentru asigurarea unui randament bun, semințele de bumbac trebue încălzite la 100°. Pentru procedeul extracției, semințele decorticate se sdrobesc în valțuri cu suluri netede, apoi se trec la aparatele de extracție. Și aici extracția se face cu benzină, ca și la celelalte uleiuri.

De obiceiu se supun la extracție semințele nedecorticate și turtele de presare. Turtele obținute prin presare cu prese hidraulice mai conțin 5···8% uleiu, iar restul dela extracție 1···2%. Ambele se folosesc ca nutreț.

Uleiul brut obținut după distilarea solventului se filtrează clar și se depozitează în rezervoare adăpostite în săli, unde se poate menține o temperatură de 15···20°, aceasta pentru a preîntâmpina înghețarea uleiului care are un punct de congelare mai înalt decât cel al altor uleiuri.

Uleiul de bumbac brut are un gust astringent, o coloraţie brună, greu de ameliorat prin operația de albire, și o mare aciditate liberă. Neutralizarea se face cu leșie de sodă caustică concentrată 20···30° Bé. Depunerea săpunului rezultat dela neutralizare durează 4···5 ore. Operația se face la 60···70°. După îndepărtarea săpunului, uleiul se încălzește la temperaturi mai ridicate, se spală cu apă fierbinte până ce nu mai conține săpun.

Albirea se face cu pământ decolorant activ amestecat cu cărbune decolorant. Uleiul amestecat cu pământ se răcește la 40···50° și se separă de pământ cu ajutorul filtrelor-presă. Apoi este trecut la rezervoarele de depozit.

Uleiul de bumbac se utilizează în industria uleiurilor tehnice și a unsorilor consistente.

Scanned with OKEN Scanner

c) *Uleiul de soia.* Uleiul de soia se obţine din boabe de plante de soia, cunoscută şi sub denumirea de fasole chinezească, care s'a aclimatizat şi în ţara noastră, unde se cultivă suprafeţe relativ mari. Boabele de soia se prelucrează mai mult pentru turtele sau deşeurile lor, care au calităţi excepţionale. Conţinutul în uleiu al boabelor de soia variază între 17···18%. Uleiul de soia se obţine mai mult prin extracţie cu solvenţi. Pentru procedeul prin extracţie, boabele de soia sunt în prealabil purificate pentru a se elimina praful, seminţele străine şi alte impurităţi anorganice. In acest scop sunt trecute peste un magnet, apoi vin la sdrobire. Sdrobirea se face întâi într'un concasor cu suluri striate, unde boabele se mărunţesc. In cazul când boabele sparte sunt umede, se trec printr'o uscătoare. Urmează apoi operaţiunea de extracţie. Această operaţiune se face în baterii difuzoare, solventul fiind benzina. După epuizare, deşeurile se suflă cu aburi pentru îndepărtarea urmelor de solvent, apoi se usucă până la un grad de 10···12% umiditate. Solventul din uleiu se distilă, iar uleiul rezultat se tratează direct cu aburi spre a se îndepărta ultimele urme de solvent.

Uleiul de soia conţine o însemnată cantitate de fosfatide, care supără în procedeul de rafinare şi influenţează calitatea uleiului. Pentru liberarea uleiului de aceste substanţe, se tratează cu apă caldă, agitându-se continuu, apoi se centrifughează. Uleiul liber de fosfatide se filtrează şi se trece în depozit sau la rafinare.

Deşeurile de soia mai conţin 0,5···1% uleiu şi 10···12% umiditate. Ele constitue un excelent nutreţ.

Rafinarea uleiului de soia liber de impurităţi se face prin neutralizare. Această operaţiune se face cu leşie de sodă caustică de 15···20° Bé. Urmează 3···4 ore de repaos pentru decantarea săpunurilor formate. Temperatura de neutralizare este de 65···70°. Spălarea resturilor de săpun se face cu apă fierbinte (de 4···5 ori).

Decolorarea uleiului se face în vid la 100···105° cu 4···5% pământ decolorant activ.

Uleiul de soia are utilizări tehnice industriale la fel cu celelalte uleiuri, descrise până acum.

d) *Uleiul de floarea soarelui.* Acest uleiu se fabrică în ţară pe o scară foarte întinsă. In unele regiuni producerea uleiului de floarea soarelui se face încă în mod foarte primitiv; este industria

Scanned with OKEN Scanner

casnică a uleiului, care foloseşte prese mici acţionate câteodată şi cu mâna sau cu animale. Randamentul şi calitatea uleiului obţinut cu instalaţiile rudimentare sunt foarte rele şi nu se pot considera uleiuri comestibile în adevăratul înţeles al cuvântului. In instalaţiile mai bine amenajate, înainte de presare, seminţele se încălzesc cu foc direct, adică se prăjesc spre a masca mirosul specific al uleiului. Uleiul provenit din seminţe prăjite are o coloare galbenă roşcată şi nu se poate albi din cauza materiilor carbonizate ce se găsesc în stare coloidală în uleiu. Aceste uleiuri de consumă în alimentaţie de populaţia rurală sau sunt utilizate în tehnică. In general toate uleiurile obţinute în condiţiuni primitive conţin foarte multe substanţe în suspensie care se sedimentează sub formă de drojdie. Durata de conservare a acestor uleiuri este limitată la un timp scurt, fiind susceptibile de alterare datorită impurităţilor care provoacă o fermentaţie enzimatică, scindând materia grasă în acizi graşi liberi şi glicerină.

In ţara noastră se găsesc câteva fabrici mari şi moderne care prelucrează seminţele de floarea soarelui, obţinând uleiuri de cea mai fină calitate. Prima operaţiune ce se efectuează este cojirea sau decorticarea seminţelor, operaţiune ce se efectuează cu maşini moderne. Cojirea se face până la un grad limitat, ca să se obţină turte cu un conţinut în proteină acceptabil; de obiceiu se mai lasă 15···20% coajă, socotită la cantitatea de seminţe; această coajă rămasă serveşte în cazul când se aplică extracţia cu solvenţi, împiedecând aglomerarea materialului în extractoare. O atenţie deosebită trebue pusă la aspirarea cojilor în timpul decorticării pentru a nu se antrena o parte din miez. Cojile se folosesc la cazanele de aburi drept combustibil. Uleiul de floarea soarelui se poate obţine prin presare ca şi prin extracţie sau combinând presarea cu extracţie.

Pentru presare, seminţele cojite parţial se încălzesc la 70° şi se presează cu o presă mecanică cu şurub. Pentru această primă presare seminţele nu mai au nevoie de sdrobire. Turtele obţinute dela prima presare se sdrobesc cu un concasor, se macină la un valţ cu suluri de oţel, se încălzesc la 80···90° şi se presează a doua oară cu prese hidraulice. Randamentul la presele hidraulice este totdeauna mai bun. Pierderile de uleiu în turte oscilează între 5···6% pentru prese hidraulice, şi 7···8% pentru cele mecanice. Rentabilitatea procedeului cu prese este mult mai mică ca la

Scanned with OKEN Scanner

extracție. Uleiul obținut prin prima presare este mai curat și de o coloare mai deschisă ca cel dela a doua. Uleiul obținut prin presarea a doua sau cel obținut prin presarea turtelor trebue rafinat. Această operație se poate face și fără acid sulfuric, cu excepția uleiurilor prea murdare.

Neutralizarea se poate face ușor cu soluție de hidroxid de sodiu de 6···10°Bé. Când uleiurile brute au aciditate mai mare, neutralizarea se face cu o leșie mai concentrată. Decolorarea se face cu pământ, după care urmează filtrarea în filtre-prese.

Desodorizarea se face cu aburi supraîncălziți la 160···170°. Utilizările uleiului de floarea soarelui în tehnică sunt aceleași ca la uleiurile descrise mai înainte.

e) *Uleiul de rapiță.* Sub denumirea de rapiță în industria uleiurilor vegetale se includ toate varietățile de semințe denumite colza, navetta, muștar și rapiță sălbatică.

Fabricația uleiului de rapiță se poate face prin presare ca și prin extracție cu solvenți. Date fiind dimensiunile diferite ale boabelor, se impune o sortare înainte de a fi supuse operațiunii de sdrobire. Dacă semințele sunt prea umede și urmează să se extragă cu solvenți, se vor usca în prealabil. Presarea se poate face cu orice sistem de presă. In fabricile moderne se lucrează întâi cu prese mecanice cu șurub, construite pentru debit mare și apoi se presează din nou cu prese hidraulice. Turtele rezultate dela prima presare sunt sdrobite într'un concasor și apoi măcinate într'un valț după care se încălzesc și se presează din nou.

Turtele obținute se întrebuințează ca nutreț la vite după ce în prealabil au fost extrase cu solvenți ultimele resturi de uleiu.

Uleiul obținut prin a doua presare și prin extracție se rafinează când condițiile tehnice de prelucrare cer acest lucru.

Rafinarea se face prin tratare cu acid sulfuric, spălare cu apă și neutralizare la cald.

f) *Uleiurile oxidate și polimerizate.* Uleiuri oxidate sunt acele uleiuri a căror structură s'a schimbat datorită contactului ce au luat cu aerul atmosferic sau cu oxigenul, în anumite condițiuni de temperatură și durată. Producerea uleiurilor oxidate se poate efectua prin simplă insuflare de aer sau prin expunerea uleiului în straturi subțiri, la acțiunea aerului sau a oxigenului.

Scanned with OKEN Scanner

Prin procedeul suflării în masa uleiului se obţin de obiceiu uleiuri oxidate care trebue să rămână încă lichide, iar prin procedeul expunerii în straturi subţiri se obţine o masă solidă şi elastică, denumită l i n o x i n ă.

Uleiuri suflate se produc din toate felurile de uleiuri, însă se utilizează mai mult cel de rapiţă şi uleiul de peşte pentru degras şi unsori. Linoxina se produce numai din uleiuri sicative, cum este uleiul de in.

Uleiurile suflate se prepară la temperatura de 100···130°, prin barbotarea în uleiu a unui curent de aer cald, produs de un compresor. Pentru reuşita operaţiunii se cere ca aerul să fie bine repartizat, temperatura să se menţină constantă, între limite, şi să nu depăşească temperatura maximă. Trebue avut în vedere că procesul de oxidare este exotermic, adică se face cu punere în libertate de căldură şi că fenomenul de exotermie se produce cu atât mai violent cu cât uleiul luat în lucru este mai sicativ.

Pentru reglarea temperaturii, cu deosebire către sfârşitul operaţiunii, când punerea în libertate a căldurii are loc în mod violent, este neçesară o răcire care se poate face cu apă, prin serpentina aparatului.

Pentru a obţine uleiuri de coloare deschisă, se recomandă lucrul la temperaturi joase, în jurul lui 100°. Cu cât temperatura e mai coborîtă, cu atât durata de oxidare e mai lungă, şi invers. Controlul fabricaţiei se face asupra unei probe ce se scoate din aparat şi căreia i se determină viscozitatea.

Este important de ştiut că uleiul ajuns la finele reacţiei şi menţinut încă la cald, îşi măreşte viscozitatea cu o vitesă mult mai mare decât la început. De aceea este necesar ca răcirea să se facă imediat când se constată că operaţiunea e termniată.

Produsului finit i se determină aciditatea liberă, indicele de saponificare, solubilitatea în benzină şi alcool.

Uleiuri polimerizate. Uleiul de in şi în general uleiurile sicative şi semisicative suferă, prin absorbirea oxigenului din aer, o oxidare la dubla legătură şi formarea unui grup diperoxid, care joacă apoi rolul unui nucleu pentru condensarea mai multor molecule de acelaşi fel.

Moleculele mari care se formează au proprietăţi speciale şi sunt foarte importante în industria lacurilor şi vopselelor.

In industria unsorilor consistente, aceste molecule mari ale uleiurilor sicative, care se pot polimeriza spontan până la solidificare şi insolubilizare completă, nu sunt adecvate. In schimb însă, uleiul de ricin, care în mod natural are un grup oxidril,

Scanned with OKEN Scanner

prin încălzire se poate polimeriza într'un produs care are proprietăţi foarte interesante pentru unsorile consistente.

Se ştie că uleiul de ricin natural nu este solubil în uleiurile minerale; prin polimerizare, el devine miscibil în orice cantitate cu uleiurile minerale şi poate disolva orice cantitate de parafină sau cerezină.

Polimerizarea uleiului de ricin se face încălzindu-l la 300°C până ce cca. 10···42% din cantitate distilă. Operaţiunea se face în general în vid şi este preferabil a se întrebuinţa vase emailate sau din metale neatacabile. In timpul fabricaţiei trebue controlată viscozitatea uleiului obţinut, pentru ca polimerizarea să nu meargă prea departe, în care caz se obţine un produs cauciucos foarte greu miscibil cu uleiurile minerale. Viscozitatea uleiului de ricin trece la polimerizare printr'un minimum, iar apoi urcă foarte repede.

Caietele de sarcini sovietice indică drept minimum admisibil pentru viscozitate a uleiului de ricin polimerizat (floricina) 8°E/70°C. Pentru întrebuinţarea la unsori consistente este bine să nu se treacă peste un maximum de 19···25E/50°C. Caietele de sarcini sovietice mai pun condiţia ca uleiul de ricin polimerizat să aibă cifra de aciditate max. 5 mg KOH/g. Cum prin polimerizare cifra de aciditate a uleiului iniţial creşte, se va porni dela un uleiu de ricin foarte bine rafinat cu o cifră de aciditate de max. 2 mg KOH/g.

In cazul când nu se dispune de un astfel de uleiu, se poate eventual neutraliza aciditatea liberă prin esterificare cu glicerină, la 250°C.

Coloarea uleiului de ricin iniţial se închide prin polimerizare; totuşi se poate evita ca această coloare să devină prea închisă, lucrând cu vid şi încălzind încet.

g) *Uleiurile vegetale hidrogenate.* Majoritatea uleiurilor vegetale şi animale în stare naturală la temperatură obişnuită au consistenţă lichidă, spre deosebire de grăsimi care au consistenţă solidă. Această deosebire fundamentală se explică printr'un conţinut mai mare în compuşi ai acidului oleic şi un conţinut mai mic în cei ai acidului stearic, palmitic, etc. pentru uleiuri, şi printr'un conţinut mai mare în compuşi ai acidului stearic, palmitic şi mai mic în cei ai acidului oleic pentru grăsimi.

Acizii graşi care uniţi cu glicerina formează gliceridele sunt de două feluri, nesaturaţi şi saturaţi. Principalii acizi graşi nesaturaţi ce intră în compoziţia uleiurilor sunt acizii: oleic şi linoleic,

Scanned with OKEN Scanner

iar principalii acizi graşi saturaţi prezenţi în grăsimi sunt acizii stearic şi palmitic, la care se adaugă, după natura grăsimii, şi alţi acizi graşi saturaţi, ca butiric, etc. Examinând compoziţia acizilor graşi nesaturaţi care au formula $C_n H_{2n-2} O_2$ sau $C_n H_{2n-4} O_2$ se observă că prin saturaţie cu hidrogen se poate trece din acizi graşi nesaturaţi în saturaţi. De exemplu, adiţionând o moleculă de hidrogen acidului gras cu o singură dublă legătură se obţine un acid gras saturat, de ex. $C_n H_{2n-2} O_2 + H_2 = C_n H_{2n} O_2$. Astfel se poate transforma acidul oleic în acid stearic sau tristearină. Pe acest principiu se bazează solidificarea prin hidrogenare a uleiurilor vegetale sau animale. Uleiurile solidificate prin hidrogenare, deşi după aspectul exterior şi al unor constante fizice s'ar părea că sunt identice cu grăsimile naturale, din punct de vedere al constituţiei şi al proprietăţilor chimice, se deosebesc fundamental. Intre alte deosebiri caracteristice este indicele de iod şi anume: un uleiu nesaturat solidificat prin hidrogenare până la un punct de topire egal cu al unei grăsimi naturale cum ar fi seul animal, are un indice de iod mult mai mare decât al celui din urmă.

In practica industrială se aplică curent solidificarea cu hidrogen produs de o sursă separată, şi se efectuează asupra uleiurilor încălzite în prezenţa catalizatorilor de nichel, sub diferite forme şi combinaţiuni. In Republica Populară Română se supun solidificării prin hidrogenare uleiurile vegetale de floarea soarelui, ricin, bumbac, din care se obţin grăsimi tehnice de consistenţa seului, puse în comerţ sub denumiri ca „sonit", „ricinit", „bumbit".

Uleiurile solidificate prin hidrogenare se consideră superioare celor animale datorită purităţii şi omogenităţii lor; acestea conţin 100% materii grase de o coloare albă foarte deschisă pe când cele animale conţin membrane, apă şi alte impurităţi, iar coloarea tinde totdeauna spre galben.

Datorită purităţii lor, uleiurile solidificate tehnice, când sunt destinate fabricării săpunurilor sau unsorilor consistente, dau rezultate totdeauna identice, putându-se fixa reţete sigure de fabricaţie. De asemenea când sunt destinate pentru scopuri alimentare au o durată de conservare mult mai mare. Mai înainte solidificarea se efectua asupra uleiurilor brute. Cu timpul s'a observat că impurităţile din uleiuri reduc durata catalizatorului, iar dacă aciditatea liberă este prea mare, are loc o reacţie secundară între acizii graşi liberi şi metalul din care este compus

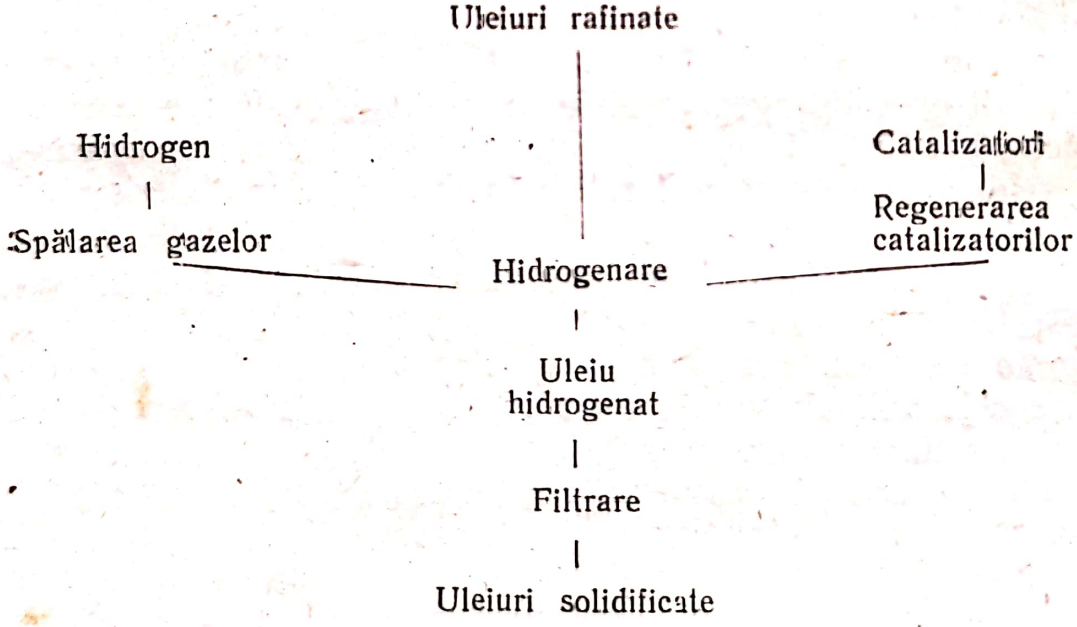
catalizatorul, reacţie care duce la formarea unei sări de nichel şi catalizatorul devine inactiv în procesul de adiţionare a hidrogenului.

Pentru înlăturarea acestui neajuns, azi se supun solidificării numai uleiuri bine rafinate, cu aciditate liberă de sub 2%, şi liberate de toate impurităţile vătămătoare catalizatorului. Un alt agent de otrăvire al catalizatorului poate fi săpunul ce eventual ar rămâne în uleiuri după operaţiunea de neutralizare, şi din această cauză trebue observat ca uleiul adus la hidrogenare să nu conţină nici urme de săpun.

Uleiurile solidificate prin hidrogenare au un miros specific format în timpul operaţiei de hidrogenare şi care este cu atât mai intens cu cât gradul de solidificare este mai avansat. Acest miros se poate îndepărta prin rafinare şi deci la produsele destinate scopurilor alimentare, rafinarea este absolut necesară.

Fazele operaţiunii de solidificare se împart în 3:
1. producerea hidrogenului;
2. prepararea catalizatorului şi
3. hidrogenarea propriu zisă,

la care se mai adaugă diferite operaţiuni intermediare după cum se indică în schema mersului solidificării:



Hidrogenul necesar solidificării se produce pe loc sau se cumpără la o întreprindere vecină care l'ar obţine eventual ca produs secundar dela fabricarea sodei caustice pe cale electrolitică, dela diferite alte produse chimice sau din gaz metan. Majoritatea fabricilor de hidrogenare nu au aceste posibilităţi de aprovizionare cu hidrogen ieftin şi sunt nevoite a-şi produce hidrogenul singure. In acest caz procedeele de fabricaţie a hidrogenului

Scanned with OKEN Scanner

sunt: procedeul prin contact şi cel pe cale electrolitică. Ultimul procedeu se recomandă totdeauna acolo unde se dispune de combustibil ieftin pentru producerea energiei electrice necesară electrolizei, aceasta cu atât mai mult cu cât hidrogenul necesar solidificării trebue să fie cât se poate de pur, ceea ce se asigură cu uşurinţă pe cale electrolitică.

Catalizatorii sunt de două feluri: simpli şi pe suport. Ei se pot prepara pe loc sau se procură gata preparaţi dela o întreprindere care lucrează pentru mai multe fabrici. Catalizatorii pe suport sunt cei mai mult întrebuinţaţi şi se preferă, datorită temperaturii joase la care se poate lucra precum şi suprafeţii mari de contact cu uleiul supus hidrogenării, ceea ce reduce consumul în nichel metalic.

Prin catalizatori simpli se înţeleg sărurile sau oxizii de nichel, precum şi nichelul metalic, cu ajutorul cărora se poate efectua hidrogenarea sau solidificarea uleiurilor. Catalizatorii simpli sunt cunoscuţi ca cei mai vechi în industria hidrogenării şi dacă în ultimul timp s'au introdus catalizatori pe suport, catalizatorii simpli rămân mai departe pe primul plan, cu deosebire în hidrogenarea continuă, unde se foloseşte nichelul metalic.

Pentru prepararea catalizatorilor de nichel pe suport, se ia o sare de nichel solubilă care se precipită pe un suport format din hidrosilicaţi de aluminiu (Kieselgur), argile sau pământuri decolorante. După ce s'a precipitat amestecul cu hidrosilicat, se reduce direct în uleiul supus hidrogenării.

In ceea ce priveşte procedeele de hidrogenare, privite din punct de vedere al operaţiunii, ele se împart în două; prin pulverizarea uleiului amestecat cu catalizatorii într'o atmosferă constantă de hidrogen sau prin amestecarea foarte intensă a uleiului cu catalizatorii în autoclave, unde hidrogenul este injectat cu o pompă de jos în sus, realizând pe lângă o amplificare a agitării, şi o circulaţie regulată a gazului.

Hidrogenarea sau solidificarea uleiurilor se efectuează numai sub acţiunea hidrogenului pur, în prezenţa catalizatorilor la cald şi ea reuşeşte numai cu uleiuri bine rafinate. Oricare ar fi felul catalizatorului întrebuinţat, operaţunile sau fazele de lucru sunt aceleaşi, cu mici deosebiri în privinţa temperaturii, duratei, felul cum se face agitarea etc.

Principalele faze prin care trece procesul de solidificare sunt:

— amestecarea catalizatorilor cu uleiu,
— încălzirea,
— circulaţia hidrogenului gazos,
— adiţionarea hidrogenului,
— răcirea şi filtrarea.

Controlul fabricaţiei se face determinând punctul de topire sau indicele de iod al produsului solidificat. De obiceiu se determină mai mult punctul de topire şi cu ajutorul unor tabele se calculează cantitatea de hidrogen necesară până la atingerea gradului de solidificare sau saturaţie dorită.

Prin hidrogenare se poate solidifica orice uleiu sau grăsimi de origine vegetale sau animale, în compoziţia cărora s'ar găsi gliceride nesaturate. Hidrogenarea se face cu scopul de a obţine din uleiuri lichide grăsimi solide, la temperaturi obişnuite sau chiar mai înalte.

Grăsimile solide au mult mai multe întrebuinţări ca cele lichide, în special la fabricarea săpunurilor tari, la fabricarea stearinei lumânărilor, unsorilor, etc.

In fabricaţia uleiurilor solidificate se cunosc două categorii de produse şi anume:

Scanned with OKEN Scanner

DENUMIREA	Greutatea specifică la 15°C	Punctul de solidificare în °C	t°	GRADE refractometru Zeiss. La temperatura de	T	Indice de refracție rD	Indicele de saponificare
	Nesicative						
Uleiu de măsline	0,913···0,919	0 —6	25	62···63	15	1,4698	185···196
„ arahide	0,916···0,920	— 5 cca	25	62···67	60	1,4545	185···191
„ ricin	0,960···0,973	—10 la —18	25	76···78	15	1,4799	176···186
„ migdale	0,914···0,920	—10 la —25	25	64···65	60	1,4555	187···196
„ sâmburi de piersici	0,918···0,923	—20 la —23	25	63···67	15	1,4792	189···192
„ sâmburi de caise	0,915···0,921	—14 la —20	25	65···67		1,4792	187···193
„ kapoc	0,923···0,933	—10	25	64···68	20	1,4832	189···195
	Semisicative						
Uleiu de bumbac	0,922···0,931	+12 la —12	25	67···70	15	1,4743	190···198
„ fl. soarelui	0,923···0,936	—16 la —18	25	72···73	60	1,4611	188···194
„ sesam	0,922···0,926	—5	25	66···70	15	1,4755	187···193
„ porumb	0,921···0,926	—10 la —20	25	71···72	15	1,4766	188···198
„ rapiță (colza)	0,913···0,918	— 3 la —10	25	68···71	15	1,4735	167···180
„ soia	0,924···0,929	—10 la —15	25	73···74	20	1,4803	182···194
	Sicative						
Uleiu de in	0,930···0,937	—20 la —27	25	81···87	15	1,4835	187···195
„ cânepă	0,925···0,931	—15 la —27	20	nD=1,479		—	190···195
„ nucă	0,925···0,926	—15 la —27	40	65···68	20	1,4804	188···197
„ mac	0,924···0,937	—18	25	71···74	15	1,4753	190···198
„ lemn Chinezesc	0,936···0,945	—17 la —20	—	—	20	1,5179	190···197
„ lemn Japonez	0,930···0,940	sub —17	—	—	20	1,5053	185···197

Scanned with OKEN Scanner

ELAI

CHIMICE ALE ULEIURILOR VEGETALE

Gradul termo-sulfuric T = Ap. Tortelli J = Ap. Jean	Indicele Reichert-Meisel	Indice Polenske	Indicele de iod	Indicele Hehner	Acizi grași			
					Punctul de topire	Punctul de solidific. (Titlul)	Greutatea moleculară mijlocie	Indicele de iod
41···47 T	0,3 cca	—	79··· 88	95···96	22···28	21···24	279···286	86···90
51···60 T	1 cca	—	83···103	95···96	27···33	22···32	280···282	96···103
74 T	2···3	—	82··· 91	96	13 cca	2···3	290···300	86···94
50···51 T	0,2···0,5	—	93···103	95···97	12···15	5···11	278···280	93···96
51···53 T	—	—	94··· 96	94	5···14	4···7	276···279	94···102
60···61 T	0,1 cca	—	96···102	95···96	2···7	0···4	280···290	99···108
95 J	1 cca	—	92···116	95	27···38	22···34	277···292	87···112
78 T	0,2···1,0	—	101···117	95···96	34···40	32···35	275···289	105···148
88 T	0,3···1,0	—	120···137	95	17···24	17···18	278···288	128···140
71 T	1 cca	—	102···116	95···96	25···35	23···32	279···286	109···121
83 T	0,3···2,5	—	111···128	92···95	18···23	14···16	278···286	113···144
61···62 T	0,5	—	94···106	95···96	17···24	12···18	306···321	99···126
83 J	0,1	—	120···140	94···96	20···29	16···25	209	118···142
134···138 T	0,9	—	164···194	95···96	17···24	13···20	273···275	179···182
95··· 99 J	2	—	140···166	92···93	17···19	14···16	280	160···176
104 T	—	—	143···152	95···96	15···20	13···16	—	—
88··· 89 T	—	—	131···157	94···96	20···21	15···17	279	139···150
—	0,4···0,7	—	150···176	96···97	30···40	27···37	281···286	—
—		—	149···176	—	39···40	31···37	272···290	—

Scanned with OKEN Scanner

CONSTANTELE FIZICE ŞI CHIMICE

DENUMIREA	t°	Greutatea specifică	T	Indice de refracţie nD	Punctul de topire în °C	Punctul de solidificare în °C	t°	Grade refractometru Zeiss.	Gradul termo-sulfuric T = Ap. Tortelli J = Ap. Jean
Unt de vacă	15	0,935···0,943	60	1,4470	28···38	15···25	—	—	—
Seu de bou	15	0,954···0,953	60	1,4510	40···49	27···37	40	44···49	31···32 T
	100	0,860···0,864							
Untură porc	15	0,931···0,938	60	1,4539	36···49	26···32	40	49···52	39···40 T
	100	0,861···0,862							
Grăsim. gâscă	15	0,922···0,930	80	1,4363	25···34	18···22	—	—	—
„ de cal	15	0,918···0,933	80	1,4363	25···39	20···30	—	—	53···54 T
	100	0,861 ·							
„ de oase	15	0,914···0,916		—	20···40	15···35	50	44···45	—
	100	0,862							

CONSTANTELE FIZICE ŞI CHIMICE

Uleiuri de peşte									
Uleiu de Sardele-Japonia	15	0,928···0,935	20	1.4805	—	—	40	56···61	—
Uleiu heringi	15	0,930···0,939			—	—	—	—	—
Uleiuri de cetacei									
Uleiu balenă	15	0,916···0,930	15	1,4800	—	—	25	65	75···76 T
	100	0,872		1,4852					
Uleiu focă	15	0,924···0,930		1,4852	—	sub 0	25	72···73	72 T
	100	0,873							
Uleiuri de ficat de:									
morun	15	0,920···0,928		1,4852	—	sub 0	25	75···85	102 T
rechin	15	0,915···0,927		1,4852	—	—	—	—	+ 40 J
calcan	15	0,926···0,931		1,4852	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

ELA II

ALE GRĂSIMILOR ANIMALELOR TERESTRE

Indicile de saponificare	Indicele Reichert-Meissl	Indicele Polenske	Indicele de iod	Indicile Hehner	Acizi graşi			
					Punctul de topire °C	Punctul de solidificare (titlul) în °C	Greutatea moleculară mijlocie	Indicele de iod
218···245	20···36	1,3···3,5	25···38	87···91	38···45	33···38	258···266	28···53
193···202	0,1···0,6	—	36···56	95···96	43···49	38···47	270···285	26···43
195···200	0,3···0,9	0,5···0,65	46···75	95···96	35···47	34···40	278	52···68
191···198	1 cca	—	58···71	92···96	37···41	31···38	276 cca	—
193···200	0,4···2	0,38	75···95	94···97	36···42	30···38	279···285	72···87
185···196	0,2···1,7	—	44···75	86···94	30···45	28···42	—	—

ALE ULEIURILOR ANIMALE MARINE

189···196	0,5···0,6	—	160···190	95···97	35···36	—	—	178···180
170···194	—	—	103···142	95···96	30···32	27 cca	306	—
160···202	1···4	—	90···146	93···95	14···27	10···24	—	—
178···196	0,1···0,4	—	118···160	94···96	14···31	13···26	—	132···202
171···195	0,2···0,7	—	130···182	95···97	21···25	13···24	281···296	157···178
146···183	1···2	—	90···138	97···98	—	—	—	—
185···186	1	—	157···190	94···95	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

a) grăsimi moi cu un punct de topire de 32···35°, care servesc la fabricarea margarinei şi a altor grăsimi alimentare şi

b) grăsimi tari de 50···60° care servesc pentru înlocuirea seului animal în fabricaţia săpunurilor etc.

B. ACIZI NAFTENICI, COLOFONIU ŞI PARAFINĂ OXIDATĂ

a) *Acizii naftenici*

Analiza elementară a ţiţeiurilor indică un conţinut de oxigen care variază între 0···5%. Compuşii corespunzători acestui oxigen sunt reprezentaţi mai ales prin nişte derivaţi cu caracter acid, denumiţi acizi naftenici, şi prin fenoli.

Constituţia chimică a acizilor naftenici reprezintă o problemă care nu este complet rezolvată nici până în ziua de azi.

Materiile grase naturale sunt amestecuri de gliceride ale diverşilor acizi graşi superiori, în proporţii variabile. De fapt o analiză completă a materiei grase ar trebui să dea şi compoziţia ei, adică să izoleze fiecare material în toţi componenţii lui chimic puri. Cum o asemenea analiză este, în stadiul actual al cunoştinţelor noastre, foarte dificilă, materiile grase sunt identificate pe baza unor indici fizici şi chimici care, cel puţin între două limite, sunt specifici pentru anumite materii grase.

Pe baza acestor indici s'au întocmit tabelele de mai sus, în care enumerăm uleiurile vegetale şi grăsimile animale, cele mai utilizate, cu indicii lor caracteristici. In aceste tabele se vede că pentru uleiurile vegetale se face o diferenţiere între uleiurile nesicative, semisicative şi sicative. Indicii specifici care indică această împărţire şi care se referă într'adevăr la sicativitatea sau nesicativitatea uleiului, sunt indicii de iod şi indicii termo-sulfurici.

Indicii de iod cresc cu sicativitatea uleiului. Ei indică creşterea numărului de duble legături şi proporţia aproximativă în materie grasă a componenţilor cu mai puţine sau mai multe duble legături, care determină în fapt sicativitatea unui uleiu.

Indicii sau gradele termo-sulfurice reprezintă urcarea de temperatură care se produce când un uleiu — sau o grăsime — este tratat cu acid sulfuric concentrat. Urcarea de temperatură creşte în raport cu gadul de sicativitate a uleiului, adică cu creşterea numărului de duble legături. Există o corelaţie între indicele termo-sulfuric şi indicele de iod, în aşa măsură că, la un moment dat, s'a propus înlocuirea determinării indicelui de iod prin aceea a indicelui termo-sulfuric. Argumentul principal era că metoda de determinare a indicelui termo-sulfuric este mai rapidă. Insă prin modificarea metodei iniţiale a determinării indicelui de iod de către Wijs, durata acesteia reducându-se, iar determinarea indicelui termo-sulfuric fiind dificilă în cazul grăsimilor solide şi în oarecare măsură nesigură în cazul urcărilor mari de temperatură (la uleiuri sicative), când intervin şi reacţiuni secundare, determinarea indicelui de iod este întrebuinţată mult mai des ca aceea a indicelui termo-sulfuric.

Ultima metodă este utilizată mai ales pentru determinarea falsificărilor (la uleiu de măsline cu cel mai mic indice, faţă de uleiu de in, cu cel mai mare indice termo-sulfuric).

De asemenea râncezirea unei grăsimi se determină mult mai uşor cu gradele termo-sulfurice. Aparatele pentru determinarea gradelor termo-sulfu-

rice se numesc termoleometre. Principalele termoleometre întrebuințate sunt acelea ale lui Tortelli și Jean. Primul este mai răspândit, iar rezultatele lui sunt mai ridicate decât la al doilea.

Gradele refractometrice care indică măsura schimbării direcției și vitesei razelor luminoase, când trec dintr'un mediu în altul, se determină cu aparatele Abbé, Zeiss, Pulfrich, etc. și dau indicații rapide și mulțumitoare în cazurile de falsificări ale materiilor grase. Pentru uleiuri și grăsimi gradele refractometrice și indicii de refracție cresc în raport cu sicativitatea sau gradul de nesaturare al lor.

Rostul tabelelor de mai sus este de a ușura identificarea materiilor grase prin compararea rezultatelor obținute în laborator cu datele uleiului sau grăsimii respective din tabele.

Acizii naftenici se extrag din țițeiu sau din diversele fracțiuni de petrol, prin tratare cu o leșie alcalină, așa cum se procedează în mod curent în cursul rafinării. Sărurile de sodiu ale acizilor naftenici sunt solubile în apă, trecând în leșie alcalină, de unde acizii liberi pot fi obținuți prin tratare cu acid sulfuric. De câte ori se realizează acest tratament, se separă odată cu acizii naftenici și o cantitate variabilă de hidrocarburi, cantitate care este cu atât mai mare cu cât se întrebuințează o fracțiune mai grea.

Este destul de greu să se obțină, chiar în laborator, acizi care să nu conțină insaponifiabile.

Inainte de tratarea cu H_2SO_4, unele produse pot fi tratate cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu în vederea obținerii acizilor naftenici.

Petrolul sau motorina se introduc astfel într'un agitator și se adaugă apoi o soluție de NaOH de 3°Bé. Cantitatea din această soluție, cu care se tratează lampantul, este mai mare în cazul țițeiurilor asfaltoase decât în acel al țițeiurilor parafinoase. In cazul motorinei, pentru a nu da loc la emulsii, se introduce în agitator mai întâi soluția de NaOH de 3°Bé și apoi motorina.

După ce se agită 45 de minute, se lasă să se decanteze două ore și se îndepărtează leșia care conține acizii naftenici. Produsul petrolier se spală cu apă și se tratează apoi cu acid.

Soluția de naftenați este mai întâi încălzită până la 60°, pentru separarea prin decantare a insaponifiabililor; se tratează apoi cu acid sulfuric de 96°Bé. Procentul de H_2SO_4 se calculează după conținutul de acizi naftenici al leșiei, care cuprinde cam 6···8% acizi naftenici.

După ce s'a adăugat acidul sulfuric necesar, se lasă în repaos timp de 6 ore, se scurge soluția apoasă, obținându-se acizii naftenici bruți. Aceștia se spală cu apă caldă timp de 2···3 ore, se lasă în repaos 6 ore și apoi se scurge apa. După aceea se încălzește la 60···80° și se suflă aer, pentru eliminarea apei.

Acizii bruți încălziți la 60—70° se tratează apoi cu 5% H_2SO_4, 5% formaldehidă.

După tratamentul cu acid, urmează unul cu pământuri decolorante și cu var (4% și 0,3%) la temperatura de 65···75°C. Se agită cu aer și se trece la filtru, pentru a se separa pământul de acizi.

Se obțin astfel acizii naftenici rafinați.

Iată principalele caracteristice ale acizilor naftenici extrași dintr'un lampant românesc:

Densitatea la 15°	0,972
Viscozitate Engler la 20°	12,3
Aciditate mg KOH/1 g	253
Insaponifiabile % în g	3,6
Distilație Engler:	
Început	250°
Până la 300° distilă:	68 cm^3
Până la 340° distilă:	98 cm^3

In mod excepțional se pot întâlni și acizi naftenici în stare solidă. Unui asemenea acid extras dintr'un lampant din Iran i s'a atribuit formula unui acid tetrametilciclopentancarbonic.

Acizii naftenici rezultați din diversele fracțiuni de țițeiu sunt produse uleioase colorate în galben, galben-roșu sau roșu-brun. Toți prezintă un miros caracteristic foarte neplăcut care este în special intens la termenii inferiori. Prezintă o densitate variind dela 0,920 până la 1 și uneori chiar depășind valoarea 1. Distilă cu slabă descompunere la presiunea atmosferică între 200 și 300°. La —80° sunt încă lichizi. Sunt solubili în solvenții organici și insolubili în apă.

In calitate de compuși carboxilici, acizii naftenici pot să dea naștere la săruri cu diferitele metale. Sărurile acestea se pot prepara fie prin acțiunea unui hidroxid asupra acizilor, fie prin dublă descompunere între naftenatul de sodiu și o anumită sare solubilă în apă. In sfârșit se mai pot obține naftenați prin acțiunea acizilor asupra metalelor.

Pyhälä a observat în cazul a două țițeiuri rusești că distilatele conțineau de 11···12 ori mai mulți acizi naftenici decât țițeiurile inițiale, ceea ce ar constitui, după autor, o dovadă că acizii naftenici care se izolează în mod obișnuit din produsele petroliere, ar fi produse de descompunere ale unor compuși cu

Scanned with OKEN Scanner

structură mai complicată şi care s'ar descompune sub acţiunea căldurii.

Sărurile acizilor naftenici prezintă mult interes. Astfel sărurile de sodiu sunt folosite ca să înlocuiască săpunul sau în amestec cu săpunul, apoi la prepararea unor unsori consistente de valoare mai mică. Săpunurile naftenice spală foarte bine, prezintă însă neajunsul de a fi moi şi de a avea un miros neplăcut care se transmite pielei sau obiectelor spălate. Sărurile de amoniu îşi găsesc o vastă întrebuinţare ca desemulsionanţi ai ţiţeiurilor. Sărurile de calciu servesc la prepararea unor uleiuri sicative sintetice. Sărurile de aluminiu prezintă proprietatea de a gelatiniza produsele petroliere. Sărurile de cupru sunt folosite în cantitate mare, datorită proprietăţilor lor antiseptice, pentru conservarea traverselor de cale ferată. Sărurile de plumb, mangan şi cobalt sunt folosite ca sicative.

Esterificarea acizilor naftenici se realizează cu uşurinţă prin folosirea metodelor obişnuite. Esterii metilici se obţin foarte uşor; ei fierb cu 40···50° mai jos decât acizii corespunzători. Din această cauză servesc pentru separarea prin distilare a acizilor. Esterii prezintă mirosul caracteristic al acestor derivaţi şi în acelaşi timp mirosul particular al acizilor naftenici.

Intru cât sărurile de cupru sunt solubile în benzină cu o frumoasă coloraţie verde, această proprietate este folosită ca mijloc de caracterizare a acizilor naftenici. (Reacţia lui Charitschkoff nu este însă absolut specifică).

Intrebuinţarea acizilor naftenici este limitată în unele privinţe de către mirosul lor neplăcut. Desodorizarea şi purificarea acizilor naftenici a fost încercată de foarte mulţi cercetători, fără însă ca să se ajungă la un succes complet. După unii, mirosul s'ar datori unor anumite impurităţi conţinute în produsul brut, după alţii, constituţiei chimice speciale a acestor compuşi. Ca agenţi de desodorizare se folosesc mai ales diverşi agenţi oxidanţi, acidul sulfuric, clorul, bioxidul de sulf, etc.

Acizii naftenici, mai ales termenii inferiori, se pot decolora într'o oarecare măsură, după rafinare, cu pământuri decolorante.

Prin distilare în aparate din oţeluri antiacide şi în vid, se pot obţine acizi naftenici de coloare foarte deschisă şi aproape inodori. Condiţia este de a se elimina fruntea: 20% şi coada: 25%.

Scanned with OKEN Scanner

b) *Colofoniul*

Colofoniul se extrage din răşini, prin distilare într'un alambic cu apă între 140···160°. Aceste răşini obţinute din scoarţele coniferelor prin scurgere naturală sau prin tăiere trebue în prealabil curăţite de corpurile străine ce le însoţesc. Prin distilare se obţine esenţa de terebentină, iar reziduul rămas în cazan este vărsat fierbinte în apa aflată în putini de lemn. Din răşinile noastre se obţine cam 25···30% colofoniu şi 12···14% esenţă de terebentină. Prin oxidare, colofoniul dă acid izoftalic şi acid terebic. Prin încălzire cu sulf, colofoniul se transformă în retenă, care se găseşte în gudroanele diferiţilor pini şi în unele bitumuri. Colofoniul este insolubil în apă, solubil în alcool. Prin acţiunea sodei sau a potasei, dă rezinaţi solubili în apă. Colofoniul se combină de asemenea cu metale polivalente dând compuşi sicativi, utilizaţi în industria lacurilor şi a vopselelor, ca rezinaţi de plumb, de mangan, de cobalt. Colofoniul se găseşte în comerţ în diferite calităţi după coloarea şi tăria lui, începând dela galben deschis, până la brun închis şi dela aspect limpede ca apa până la opac. El se utilizează în cantităţi destul de mari în industria hârtiei, a săpunului, a lacurilor şi a vopselelor, etc.; în mică măsură la unsori consistente şi unsori de protecţie şi adeziune.

Esenţa de terebentină se utilizează la fabricarea pastei pentru cremă de ghete şi în general ca solvent organic.

c) *Acizii graşi din parafină oxidată*

Tendinţa de a înlocui grăsimile naturale deficitare a condus la oxidarea hidrocarburilor parafinice. S'au făcut încercări cu tot felul de materiale parafinice. Se pare că cea mai bună cale, care până astăzi a dat rezultate satisfăcătoare în ceea ce priveşte calitatea acizilor graşi obţinuţi din oxidarea parafinei, este aceea de a se porni ca materie primă dela parafina sintetică.

Această parafină sintetică se obţine utilizând ca materie primă pentru sinteză gazul de apă bine purificat, în special de produşi sulfuroşi şi cu un conţinut $CO : H_2 = 1 : 2$. Acesta, trecând la temperaturi de 190···210°C peste un catalizator de contact, care conţine mai ales un schelet de Co, dă un amestec de hidrocarburi gazoase, lichide şi solide. Variind presiunea de regim, se poate obţine fie un procent mai mare de hidrocarburi uşoare (benzine), fie unul mai mare de hidrocarburi solide, după necesitate. Astfel întrebuinţând presiuni de 5···20 at cu un catalizator

Scanned with OKEN Scanner

de Co — Th — Kieselguhr în proporţie 1 : 0,18 : 1, la 180°, se obţine până la 50% din produs hidrocarburi solide. Totalul de hidrocarburi lichide şi solide în aceste condiţiuni este 150 g/m³ gaz. Se socoteşte că o tonă acizi graşi din hidrocarburi parafinice provine din 6···7 tone cărbune. Când se întrebuinţează rubidiul drept catalizator, rezultatele sunt şi mai bune şi catalizatorul se păstrează mai multă vreme.

Produsul parafinic obţinut este o masă albă, solidă, care nu se îngălbeneşte nici după o stocare îndelungată. El conţine şi hidrocarburi uleioase şi începe să se topească la 60°, însă se clarifică abia la 90···100°. Dacă se scot uleiurile, începutul topirii este la 80° şi sfârşitul la 110···115°. Dacă se extrag treptat diversele fracţiuni de parafine din produsul fără uleiu, se pot obţine hidrocarburi cu punct de topire 130°, cu un număr de 60···600 atomi carbon pe moleculă şi cu greutăţi moleculare dela 850···8500. Aceste hidrocarburi conţin numai catene neramificate şi aparţin compuşilor simpli celor mai grei cunoscuţi astăzi.

Felul acesta de a conduce sinteza dă posibilitatea de a fabrica în aceeaşi aparatură produsele care se cer mai mult la un moment dat, prin simpla variaţie a condiţiilor de lucru.

Parafinele cu greutate moleculară mare nu au găsit încă o întrebuinţare adecvată.

Materia primă pentru obţinerea de acizi graşi este situată într'o anumită limită de puncte de fierbere şi se obţin direct la sinteză, sub numele de „gatsch de parafină". Aceasta trebue să conţină parafine cu 25···30 atomi de carbon pe moleculă, cu un punct de fierbere de minimum 350°. In general însă se întrebuinţează un gatsch de parafină cu următorul conţinut:

C 16 ··· C 19	27,4%
C 19 ··· C 22	31,0%
C 22 ··· C 25	23,7%
C 25 ··· C 27	11,7%
C 28	1,7%

Acest gatsch are o greutate moleculară medie de 284, corespunzător la catene cu media 20 atomi de carbon. La oxidare el dă acizi graşi cu greutatea moleculară medie 214, corespunzător formulei $C_{13}H_{26}O_2$. Oxidarea parafinelor în acizi graşi se face prin suflare cu aer la cca 150°, în prezenţa unui catalizator metalic, mai ales mangan.

Scanned with OKEN Scanner

Pe când pentru oxidare, parafinele naturale trebue întâi rafinate (uneori cu permanganat de potasiu) gatschul de parafină dela sinteză se poate întrebuința fără nicio altă pregătire. In privința fixării oxigenului, în stadiul actual al cunoștințelor, concluzia la care s'a ajuns este că molecula de oxigen O_2 se fixează într'un loc oarecare din catenă, pe un $= CH_2$, dând un compus în care se găsește adiționat grupul $= HCOOH$, scindarea făcându-se în acest loc abia ulterior.

Sărurile metalice sunt buni catalizatori, în special pentru temperaturi joase, dar par să fie numai intermediari, adevăratul catalizator fiind produsul de oxidare descris mai sus. De asemenea la o nouă cantitate de produs de oxidat, prezența unei cantități de parafină oxidată joacă rol de accelerator, prin formare de peroxizi.

In timpul oxidării se formează și alți produși, ca alcooli, aldehide, cetone, etc. Aparatura se face din aluminiu sau un metal anticoroziv. Fierul accelerează reacția de oxidare, dă însă acizi grași închiși, cu un mare procent de oxiacizi.

Reacția de oxidare este exotermică. Căldura degajată este considerabilă și se întrebuințează în fabricația ulterioră. Presiunea are și ea o înfluență apreciabilă. In funcție de presiune durata operației de oxidare este:

la 15 at	8 ore;
la 30 at	4 ore;
la 60 at	2 ore.

Aerul insuflat trebue să fie foarte fin difuzat. Se întrebuințează pe oră un m^3 aer/kg de parafină. Parafina se află în stare lichidă și oxigenul care produce oxidarea este insuflat în ea. Temperatura de regim este astăzi cca 120···130° și în unele cazuri chiar 100°, presiunea variind dela 7 la 25 at. Fabricația se face în mod discontinuu, șarjele oprindu-se atunci când produsul are constantele cerute.

Uneori parafina se oxidează sub formă pulverizată. Se lucrează la 150···200° sub o presiune de 100···200 at. Se obțin uleiuri foarte vâscoase cu indicele de saponificare până la 150. Uneori se oxidează cu oxigen de electroliză în loc de aer.

Pentru a separa acizii grași de produse mai puțin oxidate, se întrebuințează diverse metode. De cele mai multe ori, se face printr'o saponificare treptată, cu izolarea produselor nesaponificate, prin decantare. Uneori se precede această saponificare printr'o spălare cu apă, pentru a îndepărta produsele ușoare, solubile. Câteodată se distilă produși saponificați, sub

Scanned with OKEN Scanner

presiune. Substanţele nesaponificate distilă din săpun pe la 250···350°, printr'o detentă. Se evită descompunerea produşilor de distilare, încălzind cu multă precauţie într'o baie metalică. Actualmente se încearcă a se lucra în mod continuu la oxidarea, saponificarea, distilarea nesaponificabilelor.

Acizii graşi formează 50···80% din produsul oxidat. Ei se purifică de produsele rău mirositoare (oxiacizi) prin distilare. Se îndepărtează atât acizii graşi cu greutate moleculară joasă cât şi cei cu peste C_{18} pentru a se obţine un produs bun pentru săpun. Acizii graşi purificaţi rezultaţi sunt mase albe, onctuoase, care seamănă cu amestecurile de acizi de seu şi cocos.

Din gatschul de parafină descris mai sus se obţin, prin oxidare, acizi graşi cu următoarele caracteristice:

Indicele J = 7,4; indicele S = 261,8

greutatea moleculară medie 214. Aceşti acizi graşi pot înlocui în mare măsură grăsimile deficitare la fabricarea unsorilor consistente.

C. CERURI

a) *Ceruri lichide*

Acestea se găsesc dispersate în grăsimile animalelor marine sub denumirile de spermaceti sau cetaceum. Caracteristicele acestor ceruri sunt: densitatea 0,943···0,960, indicele de saponificare 100 mg KOH, punct de topire 44°; sunt solubile în eter, cloroform, sulfură de carbon, şi puţin solubile în benzină. Se utilizează în unsorile de protecţie şi în cosmetică.

b) *Ceruri solide de origine animală.*

Ceara de albine are coloarea galbenă până la brună. Ceara albită cu substanţe chimice de decolorare este mai puţin unsuroasă la pipăit şi lipsită de acel miros special, asemănător cu cel al mierii. Atât ceara nealbită, cât şi ceara albită, prezintă în spărtură granulaţiuni vizibile cu ochiul liber. Ceara de albine este solubilă în cloroform, benzen, esenţă de terebentină, sulfură de carbon şi eter cald; este puţin solubilă în eter rece şi aproape insolubilă în alcool rece. In alcool absolut fierbinte se disolvă parţial, iar după răcire se separă. Principalii constituenţi ai cerii de albine sunt acidul cerotic şi miricina. Mai conţine alcool cerilic şi acid melisic liber precum şi hidrocarburi în proporţie de 3···15%.

Scanned with OKEN Scanner

Ceara se saponifică cu potasă alcoolică, însă mai greu decât grăsimile în general. Din cauza prezenței alcoolilor superiori și a hidrocarburilor, care sunt substanțe nesaponificabile, săpunul format nu dă cu apa o soluție limpede. Ceara de albine se găsește de multe ori falsificată cu ceară de Japonia, seu, grăsime de lână, parafină, cerezină, stearină, colofoniu, etc. De asemenea se poate falsifica cu substanțe minerale, (cretă, caolin, talc). Ceara de albine se utilizează la fabricarea lumânărilor, a unsorilor de harnașament, în farmacie, etc.

c) *Ceruri vegetale*

Cerurile vegetale se găsesc în general pe pericarpul frunzelor, al tulpinelor sau al florilor și în unele cazuri, al fructelor. In oarecare măsură ele se găsesc răspândite și în țesutul interior al frunzelor și al florilor. Cerurile vegetale conțin de obiceiu hidrocarburi din seria parafinică, cu un număr de carbon variind între 29 și 59, alcooli de tipul fitosterol, în stare liberă sau combinată, în sfârșit alcooli superiori de tip cerilic $C_{26}H_{53}OH$ sau compuși de condensare superiori.

Ceara de Carnauba este o substanță galbenă, casantă, cu punct de topire foarte ridicat, 83···86°. Poate fi considerată ca un produs de exsudație al frunzelor unui palmier brazilian. Frunzele conținând această ceară sunt uscate, tăiate, apoi topite într'un vas cu apă fierbinte, unde ceara se separă.

După rafinare și albire, ceara capătă o coloare galbenă deschisă, așa cum se găsește în comerț. Ceara de Carnauba se utilizează în industria cremei de ghete și produselor de întreținere, în cea a discurilor de fonograf, a lacurilor, a hârtiilor Stencyl, etc.

d) *Ceruri minerale*

Cerurile minerale se găsesc în stare naturală în pământ sau se extrag din produsele petroliere.

Ozocherita este o ceară minerală care se întâlnește mai ales în Ungaria, Uniunea Sovietică, în Moldova, Statele Utah și Texas din Statele Unite. Ozocherita s'a format prin polimerizarea unor bitumine; după unii autori ar rezulta din transformarea cadavrelor animale, din cauza temperaturii și a presiunii în pământ. Ozocherita brută este prelucrată pentru a se îndepărta impuritățile pe care le conține. Ea este fărâmițată și tratată cu apă rece pentru eliminarea impurităților fine. Apoi este topită în apă, într'un cazan cu foc direct, unde se depun restul de impurități mecanice.

Ceara topită este turnată în forme și lăsată să se răcească.

Scanned with OKEN Scanner

Se comercializează mai multe feluri de ozocherite, după punctul de topire:

1. ceară specială verde, care nu se topește între degete (punct de topire 68···75°);

2. ceară care se topește puțin între degete (punct de topire 66···72°);

3. ozocherită normală, coloare brună închisă (punct de topire 66°);

4. ozocherită neagră și moale (punct de topire 52···60°).

Ozocherita brută este rafinată cu sau fără adaus de parafină. Produsul rafinat se numește cerezină. Rafinarea constă într'un tratament cu acid sulfuric urmat de o albire cu pământ decolorant.

Acidul distruge impuritățile rășinoase și asfaltice. Punctul de topire al cerezinei este superior cu câteva grade celui al ozocheritei originale. Ozocherita este utilizată în fabricația cremelor de ghete și a pastelor pentru polizat.

Ceara de Paris este un amestec de cerezină, sulf și colofoniu. Intră în compoziția unor izolanți.

Ceara de lignit sau ceara montană se extrage din lignit cu benzină. Lignitul conține 10—12% bitumine. Se găsește în comerț sub formă de bucăți brune, friabile, translucide; are punctul de topire 67°. Din punct de vedere chimic este un amestec de acid montanic cu esteri cerilici, miricici, etc.

Purificarea cerii poate fi obținută prin albire cu pământ decolorant sau printr'o reducere catalitică. Ceara de lignit se utilizează în industria discurilor de fonograf și în industria cremelor de ghete.

O ceară similară se poate obține și din turbă prin extracție cu benzină sau toluen. După distilarea solventului rămâne în cazanul de distilație o ceară similară cu ceara montană.

Ceara de petrol (parafina neagră, ceara de pământ, cerezină brută, etc.) se separă din țițeiu prin răcire, fie în zăcământ, fie în timpul extracției sau al transportului. Spre deosebire de parafină, ceara de petrol nu este cristalină, ci amorfă. Ea este constituită din isoparafine. Pe când parafina este constituită din hidrocarburi normale, ceara de petrol este formată din hidrocarburi reactive, cu catene ramificate.

Ceara de petrol, fie că se scoate din fundul rezervoarelor sau din conducte, se rafinează cu acid sulfuric și apoi se tratează cu pământ decolorant. Se obțin cerezine de coloare galbenă până la albă. Acest produs se utilizează la fabricarea lumânărilor și în industria unsorilor de piele.

e) *Parafina*

Parafina este formată dintr'un amestec foarte complex de hidrocarburi care aparțin seriei grase cu catene drepte. Aceste hidrocarburi au un număr de atomi de carbon de peste 15.

După aspectul lor, parafinele sunt cristalizate și amorfe. In distilatele petroliere se găsesc atât parafine cristalizate cât și produse cu caracter amorf. Parafina cristalizată distilă împreună

Scanned with OKEN Scanner

cu fracțiunile care au o viscozitate mijlocie, ea poate fi separată de uleiu prin filtrare și sudație. Parafina amorfă distilă la o temperatură mai ridicată, odată cu uleiurile grele. Ea se deosebește de parafina cristalizată având densitatea și viscozitatea mai ridicate, apropiindu-se de cerezinele obținute din ozocherită.

Parafina se extrage din distilatele parafinoase, cu ajutorul unor procedee de natură fizică. Uleiurile care conțin parafină sunt răcite la o temperatură destul de coborîtă, pentru ca parafina să cristalizeze. După această operație, cristalele de parafină sunt separate de mediul uleios în care se află.

Uleiurile care se supun deparafinării, trebue să aibă o viscozitate la 50° cuprinsă între 1,6···1,8; punctul de congelare să fie de 25···30°C; densitatea aproximativ 0,870, iar conținutul în parafină de circa 10%. De asemenea uleiul trebue să fie lipsit de apă, căci cristalele de ghiață care s'ar forma ar rupe pânzele prin care se filtrează.

Parafina obținută prin răcire și filtrare este supusă la sudație unde se elimină o parte din uleiu. Principiul sudației este: dacă se încălzește foarte încet parafina cristalizată, se separă întâi uleiurile, apoi se topesc parafinele cu punctele de congelare cele mai joase și apoi, încălzindu-se mereu, parafine din ce în ce mai tari. Produsele lichide se vor scurge printre cristalele rămase netopite și vor fi astfel eliminate din masa solidă.

In modul acesta parafina tare rămasă netopită este din ce în ce mai lipsită de uleiuri și parafine moi. Parafina astfel obținută este rafinată cu acid sulfuric și apoi decolorată cu pământ pentru a se obține un produs incolor.

Astăzi se utilizează un procedeu mai modern de deparafinare cu solvenți. Solvenții utilizați sunt: bioxid de sulf, benzen, propan, acetonă, etc. Parafina este utilizată la fabricarea lumânărilor, în industria cauciucului și la unsorile de protecție (piele).

f) *Ceruri sintetice*

In decursul ultimilor decenii, s'au încercat diverse procedee pentru înlocuirea cerurilor naturale, cele mai multe exotice. Singurele produse satisfăcătoare au fost produsele de sinteză, care reproduceau sintetic compoziția chimică a cerurilor naturale. De asemenea au mai dat rezultate bune procedeele de clorurare a naftalinei. Sunt produse artificiale care întrec în tărie și luciu produsele naturale. Din punct de vedere chimic sunt esteri de natură ceroasă și se prepară prin esterificarea alcoolilor naturali sau artificiali superiori, cu acizi grași superiori. Dau emulsii cu apă sau sunt solubili în solvenți organici. Se utilizează în industria hârtiei, intră în compoziția pastei pentru cremă de ghete și produse de întreținere, în industria cosmetică, etc.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA DE CONSTANTE III

	Greutatea specifică la 15° C 1	Punct de topire 2	Indice de aciditate 3	Indice de saponificare 4	Indice de esteri 5	Indice de raport 6	Indice de iod 7
Ceară de albine	0,964	63° C	20	95	75	3,70	10
Ceară de insecte	0,970	82	0	63	63	63	—
Ceară de Carnauba	0,995	85	4	79	75	19	10
Ceară de Japonia	0,990	53	20	220	200	10	0
Colofoniu	1,1	70	180	190	10	0,86	115
Parafină	0,870	50···60	0	0	0	0	0
Cerezină	0,920	peste 60	0	0	0	0	0

D. VASELINA

Vaselina este o fracțiune din țițeiu onctuoasă, filantă, aparent amorfă, cu punct de topire 35···45°. Se obține prin răcirea uleiurilor grele, prin rafinarea păcurii parafinoase, în care caz avem vaselină naturală, sau în mod artificial prin amestec de produse petroliere. Coloarea vaselinelor variază dela roș-brun la alb-galben. Vaselinele artificiale se obțin din parafină sau cerezină și uleiuri minerale rafinate. Ele sunt mai puțin omogene decât cele naturale și nu sunt filante. Ele nu trebue să separe uleiu după un timp îndelungat.

Se utilizează în industria unsorilor contra coroziunii, în industria cosmetică, etc.

E. ULEIURILE MINERALE

Uleiurile minerale reprezintă constituentul cel mai însemnat, atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ, al unsorilor consistente. Pentru cunoașterea acestei însemnate materii prime se vor descrie în cele ce urmează metodele de obținere, constituția chimică și caracteristicele principale ale acestor produse.

Prima operațiune de prelucrare la care este supus țițeiul într'o rafinerie de petrol este distilarea primară. Dela această operațiune rezultă benzină, white spirit, lampant și motorină, iar ca reziduu rămâne păcura. Păcura aceasta se poate folosi pentru diverse scopuri.

Scanned with OKEN Scanner

In primul rând serveşte la ars; constitue materia primă pentru prepararea benzinei de cracare, a parafinei, a bitumurilor şi în sfârşit, pentru obţinerea uleiurilor.

a) *Materia primă*

Pentru a ajunge la uleiuri de bună calitate, nu se poate folosi orişice păcură. Materia primă trebue selecţionată cât mai bine, căci nu ne putem servi nici de o păcură prea bogată în produse asfaltice, nici de una cu un conţinut prea ridicat de parafină. Prezenţa asfaltului provoacă fenomene de descompunere în timpul distilării, rezultând uleiuri puternic colorate, cu miros urât şi greu de rafinat. Când păcura conţine pe de altă parte un procent ridicat de parafină, aceasta, prin prezenţa ei, ridică punctul de congelare al uleiurilor făcându-le improprii de întrebuinţat la temperaturi joase. De altfel aceste uleiuri prezentând unele caracteristice interesante, obţinerea lor dintr'un material parafinos reclamă o operaţiune suplementară de prelucrare şi anume deparafinarea.

La noi în ţară avem de ales între păcurile parafinoase care se obţin în cea mai mare cantitate şi cele neparafinoase. Dintre acestea, unele dau uleiuri de calitate relativ bună, din care cauză sunt selecţionate cu multă îngrijire, constituind aşa numitele ţiţeiuri sau păcuri uleioase. In păcurile româneşti conţinutul de asfalt nu este atât de ridicat încât să constitue un neajuns.

Pentru industria română de petrol obţinerea uleiurilor din păcuri parafinoase constitue o problemă foarte însemnată şi care se pune tot mai stăruitor. Aceasta din două motive:

a) deoarece majoritatea producţiei de ţiţeiu este constituită din produse parafinoase, şi

b) pentru că s'a constatat că tocmai din ţiţeiurile parafinoase se obţin uleiuri de calitate foarte bună, adică cu indice de viscozitate ridicat.

In industria română de petrol se obţin în mod curent trei tipuri de păcură: parafinoasă, semiparafinoasă şi neparafinoasă (asfaltoasă). Iată principalele caracteristice ale acestora:

	Densitate	Viscozitate	Congelare
Păcură parafinoasă	0,910···945	5··· 8°E la 50°	peste + 20°
Păcură semiparafinoasă	0,935···950	8···12°E la 50°	—10···+ 20°
Păcură neparafinoasă (asfaltoasă)	0,950···970	12···25°E la 50°	sub — 10°

Se observă din datele de mai sus că produsele parafinoase au densitate mică, viscozitate mică şi temperatura de congelare

Scanned with OKEN Scanner

ridicată, în timp ce produsele neparafinoase au densitate mare, viscozitate mare şi temperatură de congelare scoborîtă.

Odată materia primă aleasă, pentru a căpăta uleiuri de cât mai bună calitate, trebue ca distilarea materiei prime să se facă în aşa mod încât să se asigure un minimum de descompunere.

La acest rezultat se ajunge distilând păcura în prezenţa aburului supraîncălzit — ca şi la distilarea primară — dar realizându-se în plus şi o presiune cât de scăzută.

b) *Distilarea păcurii*

Instalaţiile în care se realizează distilarea păcurii, denumită şi distilarea secundară, se pot împărţi, ca şi la distilarea primară, în două categorii: instalaţii cu cazane şi instalaţii tubulare. Amândouă aceste instalaţii se aseamănă destul de mult cu acele folosite în cazul distilării primare. Ele au fost doar adaptate pentru ca să poată să lucreze în condiţiile pe care le reclamă materia primă şi în special să poată lucra sub presiune scăzută.

In unele cazuri, pentru a se obţine produse de calitate mai bună, se lucrează în două faze: în prima se distilă păcura şi se culege tot distilatul la un loc, obţinându-se o singură fracţiune de uleiu distilat care reprezintă cam 60% din păcura iniţială, restul fiind constituit din smoală şi pierderi. In a doua fază se redistilă uleiul obţinut la prima operaţiune, după ce a fost uneori neutralizat, şi se culeg diferite fracţiuni.

Iată caracteristicele produselor obţinute într'o instalaţie tubulară dintr'o păcură parafinoasă:

	Densitate	Inflamabilitate	Viscozitate	Congelare
Fracţiunea I	0,840	120°C	1,20°E/ 50°	+ 7°C
„ II	0,864	190°C	1,90°E/ 50°	+ 32°C
„ III	0,885	220°C	2,90°E/ 50°	+ 44°C
„ IV	0,903	267°C	2,20°E/100°	+ 53°C
„ V	0,917	290°C	3,30°E/100°	+ 56°C
„ VI	0,911	170°C	1,98°E/100°	+ 53°C

Valorile mai mici căpătate în cazul fracţiunii a VI-a sunt datorite faptului că această fracţiune, cea mai grea, a suferit o descompunere. Iată acum, pentru comparaţie, aceleaşi caracteristice ale produselor distilate provenind dintr'o păcură uleioasă:

	Densitate	Inflamabilitate	Viscozitate	Congelare
Fracţiunea I	0,921	110°C	2,30°E/ 50°	— 15°C
„ II	0,936	152°C	6,65°E/ 50°	— 15°C
„ III	0,954	193°C	8,20°E/ 50°	— 15°C
„ IV	0,964	235°C	52° E/ 50°	— 9°C
„ V	0,970	291°C	8,62°E/100°	+ 5°C
„ VI	0,964	145°C	2,46°E/100°	+ 5°C

Scanned with OKEN Scanner

Aceleaşi observaţii pentru caracteristicele fracţiunii a VI-a ca şi în cazul precedent.

In mod analog cu ceea ce am observat în cazul materiei prime, se observă deosebiri pronunţate în cazul aceleiaşi caracteristice la fracţiunile provenind din păcura parafinoasă şi din cea neparafinoasă. Astfel densitatea este mai mică la uleiurile parafinoase decât la uleiurile neparafinoase. Inflamabilitatea fracţiunilor corespunzătoare este mai mare în cazul uleiurilor parafinoase. Viscozitatea uleiurilor parafinoase este mai mică decât aceea a uleiurilor neparafinoase. In sfârşit produsele parafinoase au o congelare mult mai ridicată decât cele neparafinoase.

c) *Rafinarea uleiurilor*

Uleiurile, aşa cum rezultă din instalaţia de distilare, nu constitue produse gata fabricate, adică produse care ar putea să fie comercializate ca atare. După distilare uleiurile trebue rafinate. Rafinarea are de scop să îndepărteze substanţele răşinoase, asfaltoase, compuşii nesaturaţi, compuşii colorati, acizii naftenici şi parafina în vederea obţinerii unor uleiuri de calitate cât mai bună.

Rafinarea cu acid sulfuric şi hidroxid de sodiu. In cazul rafinării uleiurilor se foloseşte deseori ca agent de rafinare acidul sulfuric şi hidroxidul de sodiu. Neutralizarea se poate face cu var. Aceste tratamente sunt urmate uneori de o tratare cu pământuri decolorante.

Cu cât uleiul este mai greu, cu atât este nevoie să se folosească o cantitate mai mare de acid sulfuric. Determinarea cantităţii de acid sulfuric necesară rafinării unui uleiu se face în prealabil în laborator. Cantitatea de acid este cuprinsă în general între 3 şi 15%, după natura uleiului. Temperatura de lucru variază între 15 şi 60°. Rafinarea uleiurilor se face în agitatoare, nişte vase cilindrice terminate jos în formă de con, construite din fier şi căptuşite în interior cu plumb. Agitarea se face tot cu aer comprimat. Acidul se introduce în mai multe porţiuni. După introducerea primei porţiuni de acid, de exemplu 20% din cantitatea totală şi care poate fi constituită din acid utilizat, se agită cu aer comprimat, lăsându-se apoi un timp pentru ca să se depună gudroanele. După ce gudroanele s'au depus la fundul agitatorului, se scurg într'un rezervor special şi se introduce o nouă porţiune de acid, repetându-se operaţia.

După ultima tratare cu acid sulfuric trebue să se îndepărteze cât mai complet gudroanele acide care se găsesc în uleiu. Pentru aceasta, în unele rafinării, după tratarea cu acid sulfuric, uleiul care conţine gudroane acide este trecut printr'o centrifugă. Uleiul care iese din centrifugă este complet lipsit de gudroane acide, fiind apoi neutralizat. Separându-se gudroanele acide prin centrifugare, se scurtează durata acţiunii acidului sulfuric, care poate fi dăunătoare dacă durează prea mult. In cazul rafinării uleiurilor, tratarea cu leşie constitue partea cea mai anevoiasă, căci în unele cazuri se formează emulsii foarte stabile care fac cu neputinţă buna separare între leşie şi uleiu. Pentru aceasta trebue lucrat cu concentraţii anumite de leşie şi la temperaturi bine determinate. Iată două exemple concrete de mersul rafinării cu acid sulfuric şi hidroxid de sodiu în cazul unui uleiu uşor şi în cazul unui uleiu greu:

Uleiu Spindel. Se lucrează la temperatură obişnuită tratând cu 3...5% acid sulfuric. Când distilatul are apă, acidul se introduce în trei porţiuni, când nu are, numai în două porţiuni.

Scanned with OKEN Scanner

In cazul când se introduce 5% acid sulfuric în 3 porţiuni, cantitatea totală se repartizează astfel:

I. 0,5% H_2SO_4 agitându-se jumătate de oră,
II. 2 % H_2SO_4 agitându-se o oră,
III. 2,5% H_2SO_4 agitându-se o oră.

După fiecare tratament urmează o decantare de 24 de ore şi scurgerea gudroanelor.

Când tratamentul cu acid este terminat, se spală cu apă rece până când apa de spălare nu mai este acidă. Urmează neutralizarea cu sodă de 3···6°Bé astfel încât uleiul să prezinte o reacţie uşor alcalină în prezenţa fenolftaleinei.

In prealabil se încearcă în laborator concentraţia de sodă la care corespunde cea mai bună separaţie. La urmă se spală de 5···6 ori cu apă în proporţie de 1%.

Uleiu 000. Se lucrează la o temperatură de 40...50°, cantitatea de acid fiind cuprinsă între 6 şi 10%. Acidul se introduce în trei porţiuni:

I. între 0,5···2% H_2SO_4;
II. între 2,5···3% H_2SO_4;
III. între 3 ···5% H_2SO_4;

După fiecare tratament cu acid, se agită o oră şi apoi se face decantarea de 24 de ore urmată de scurgerea gudroanelor.

Neutralizarea se face cu sodă de 7 . . . 8°Bé determinându-se în laborator concentraţia care dă cea mai bună separaţie. La urmă se face o spălare cu apă caldă.

Pentru obţinerea unor uleiuri de cât mai bună calitate, unele rafinării lucrează în felul următor:

1. Se distilă mai întâi păcura, culegându-se toate fracţiunile la un loc, reziduul care rămâne fiind întrebuinţat la fabricarea bitumului.

2. Distilatul obţinut la prima operaţie este tratat cu hidroxid de sodiu sau cu var, pentru îndepărtarea acizilor naftenici.

3. Uleiul neutralizat este distilat a doua oară în vid, strângându-se separat diferitele fracţiuni.

4. Fracţiunile astfel obţinute sunt apoi rafinate în felul cum am descris mai sus

Prin acest mod de lucru se introduc două operaţii suplimentare care ridică costul fabricaţiei, dar în schimb se îmbunătăţeşte calitatea uleiurilor obţinute. In alte cazuri se neutralizează păcura înainte de distilare. In acest caz însă naftenaţii de sodiu rămân în reziduu şi compromit calitatea bitumului ce se va fabrica din acest reziduu.

Pentru a se înlătura neajunsul distilării în prezenţa substanţelor asfaltice, s'au preconizat sisteme de prelucrare în care rafinarea se face înainte de distilarea păcurii sau chiar a ţiţeiului.

Rafinarea cu pământuri decolorante. Fenomenele de adsorpţie sunt mult folosite în industria petrolieră constituind unul din procedeele de rafinare cele mai obişnuite. Rafinarea cu substanţe adsorbante poate constitui un procedeu independent de prelucrare, sau poate servi la tratarea unui produs petrolier a cărui rafinare a fost începută cu ajutorul altor reactivi cum ar fi spre exemplu îndepărtarea ultimelor impurităţi care rămân după tratarea cu acid sulfuric sau cu hidroxid de sodiu. Scopul urmărit în această operaţie este o reţinere selectivă la suprafaţa pământului a impurităţilor conţinute în distilate.

Diversele categorii de compuşi care se găsesc în petroluri sunt reţinute în mod deosebit de către pământurile active. In general s'a constatat că

moleculele sunt adsorbite cu atât mai energic cu cât conţin grupe active mai numeroase şi cu cât greutatea lor moleculară este mai mare.

Intensitatea cu care se produc fenomenele de adsorpţie îşi poate găsi o măsură în cantitatea de căldură care se desvoltă în cursul acestui fenomen. Făcându-se măsurători cu diverse pământuri active şi cu lichide diferite s'a constatat în adevăr că substanţele care din punct de vedere chimic prezintă cea mai mare activitate, dau loc şi la cea mai mare desvoltare de căldură.

Substanţele adsorbante folosite în industrie se pot împărţi după originea lor, în două grupe: de natură organică şi de natură minerală.

Cele mai comune sunt acele minerale; acestea pot fi preparate sintetic sau pot fi găsite în stare naturală.

Dintre substanţele preparate, cea mai obişnuită este gelul de siliciu, obţinut prin tratarea silicaţilor solubili cu acid sulfuric sau cu săruri acide. Substanţele care îşi găsesc cea mai vastă aplicaţie drept adsorbanţi în industria petrolieră sunt acelea de natură minerală, constituite din diverşi hidrosilicaţi de aluminiu, potasiu sau magneziu, sub formă de preparate cu denumiri foarte variate precum: Floridină, Franconită, Tonsil, Terana, Sondafin, etc. Aceşti silicaţi pot prezenta o activitate naturală sau o pot dobândi în urma unui tratament potrivit.

Tratamentul cel mai folosit este încălzirea, care trebue făcută însă cu multă atenţie. Pentru fiecare pământ există o anumită temperatură de încălzire care îi conferă activitatea cea mai mare.

Alt mijloc de a influenţa activitatea pământului este de a varia conţinutul său de apă.

Pământurile mai pot fi activate şi prin tratarea cu un acid, de exemplu cu acid sulfuric.

Tratamentul uleiurilor cu pământuri active poate fi realizat prin două procedee diferite: agitarea şi filtrarea. In primul procedeu se amestecă uleiul cu o anumită cantitate de pământ fin pulverizat şi se agită câtva timp. In procedeul al doilea se trece uleiul sub o anumită presiune peste o pătură de grosime variabilă de pământ. Procedeul prin agitare, care se aplică mai des, foloseşte nişte agitatoare asemănătoare cu acelea care servesc la rafinarea cu acid sulfuric şi hidroxid de sodiu.

După tratarea cu acid sulfuric, uleiurile pot fi neutralizate şi cu un amestec de var şi pământuri active. In acest scop, după ce s'au depus toate gudroanele, uleiul se încălzeşte şi i se adaugă amestecul de pulbere. Cantitatea şi proporţia lor respectivă variază după natura uleiului şi a pământului, de exemplu 5% pământ şi 3% var. Uleiul împreună cu pământul şi varul este agitat timp de 15···45 minute, menţinându-se temperatura între 70...90°. Amestecul de pământ şi de uleiu trece apoi într'un filtru presă unde se separă rafinatul de pământul ce-l conţine.

Filtrele prese constitue prin urmare singura aparatură specială pe care o reclamă acest fel de a lucra. Turtele obţinute în filtrele presă reţin în ele cantităţi de rafinat care pot reprezenta până la 100% din greutatea pământului. Acest rafinat poate fi recuperat în cea mai mare parte prin extracţii cu ajutorul unui solvent potrivit.

Pământurile active folosite pentru rafinare îşi pierd mai curând sau mai târziu puterea de adsorpţie. Timpul necesitat de către un pământ activ pentru a ajunge la momentul când puterea sa adsorbantă este sleită, depinde de constituţia sa, de natura produselor adsorbite şi de temperatură. Saturaţia se face cu atât mai repede cu cât adsorbantul este mai bine pulverizat, cu cât moleculele adsorbite sunt mai mici, cu cât mediul este mai puţin vâscos.

Scanned with OKEN Scanner

O foarte mare însemnătate o prezintă aptitudinea de regenerare a pământului. Regenerarea cea mai obişnuită consistă din a extrage pământul cu benzină sau a-l trata cu abur. Pentru îndepărtarea ultimelor substanţe reţinute, pământul poate fi încălzit la o anumită temperatură.

Rafinarea cu disolvenţi selectivi. Uleiurile de uns rezultate din distilarea păcurii sunt alcătuite mai ales din hidrocarburi mono- sau policiclice, naftenice sau aromatice, cu lanţuri laterale normale sau ramificate. După cum unul sau altul din aceste grupe constitutive predomină, se constată o variaţie corespunzătoare a proprietăţilor fizice şi chimice.

In general, uleiurile se împart în trei categorii: cu caracter aromatic, naftenic sau parafinic.

Uleiurile cu caracter aromatic sunt constituite în special din nuclee aromatice care conţin puţine lanţuri laterale. Aceste uleiuri prezintă următoarele caracteristice: densitatea la 20° este cuprinsă între 0,920 şi 0,950 conţinutul de hidrogen variază între 12 şi 12,5, indicele de refracţie la 20° între 1,51 şi 1,53, punctul de anilină se găseşte între 60 şi 85°C, indicele de viscozitate variază între — 80 şi +40. Aceste uleiuri sunt uşor solubile în solvenţi organici.

Uleiurile naftenice sunt alcătuite mai ales din cicluri naftenice cu lanţuri laterale şi prezintă următoarele caracteristice: densitatea la 20° este cuprinsă între 0,900 şi 0,930, conţinutul de hidrogen variază între 12,5 şi 13%, indicele de refracţie la 20° variază între 1,49 şi 1,52, punctul de anilină se găseşte între 80 şi 100, indicele de viscozitate este de 30 şi 80, iar solubilitatea în solvenţii organici este mai redusă decât aceea a uleiurilor aromatice.

In fine, uleiurile cu caracter parafinic, în care se găsesc puţine nuclee aromatice şi multe lanţuri parafinice, sunt caracterizate prin următoarele proprietăţi: densitatea la 20° este de 0,860···0,900 conţinutul de hidrogen este de 13%, sau peste 13%, indicele de refracţie la 20° variază între 1,47 şi 1,49, punctul de anilină este cuprins între 100 şi 130, indicele de viscozitate variază între 90 şi 120. Aceste uleiuri prezintă o solubilitate mult mai redusă în solvenţi organici decât primele categorii de uleiuri.

Din datele de mai sus se poate vedea că uleiurile de uns de calitate superioară sunt acelea de tipul parafinic. Sunt însă puţine ţiţeiuri care dau prin simplă distilare asemenea uleiuri.

Odată cu creşterea consumului de uleiuri şi cu cerinţele tot mai mari de produse de calitate superioară, industria petrolieră a fost însă în situaţia de a prepara uleiuri de calitate superioară din orişice materie primă şi nu numai din puţinele ţiţeiuri selecţionate pe care le avea la dispoziţie.

Pentru a putea prepara uleiuri superioare dintr'un număr cât mai mare de ţiţeiuri, s'a recurs la procedeul de rafinare cu solvenţi selectivi. Cu ajutorul acestui procedeu se poate separa din orişice ţiţeiu, în principiu cel puţin, constituenţii cu caracter parafinic care reprezintă, după cum am văzut, uleiurile de cea mai bună calitate. Toţi solvenţii folosiţi în acest scop au proprietatea să disolve numai constituenţii cu caracter naftenic şi aromatic. Din cele expuse mai sus nu trebue să se conchidă însă că procedeul este aplicabil în mod economic la orice ţiţeiu.

In domeniul rafinării cu solvenţii selectivi trebue menţionat în primul loc numele lui Edeleanu, primul cercetător care s'a ocupat cu această problemă, folosind pentru extracţie bioxidul de sulf lichid. Incercările lui Edeleanu au fost îndreptate în special în direcţia rafinării petrolului lampant. Mai târziu procedeul a fost extins la rafinarea uleiurilor. Solvenţii aplicaţi

Scanned with OKEN Scanner

mai mult în această direcție, sunt, în afară de bioxid de sulf lichid, furfurolul, fenolul și crezolul, nitrobenzenul, clorexul, etc.

A. V. Kîrsanov și A. F. Novikova au întreprins o serie de lucrări asupra uleiurilor, servindu-se de anilină ca solvent selectiv. Alegerea anilinei a fost determinată mai ales de faptul că ea putea fi lesne eliminată din uleiu, printr'o simplă spălare cu acid clorhidric diluat.

Autorii s'au gândit la început să folosească amine cu punctul de fierbere sub 100°C și care s'ar fi putut îndepărta ușor prin distilare. Singura amină pe care au avut-o la dispoziție în cantitate suficientă a fost dietilamina, care este însă cu totul improprie pentru extracția selectivă, deoarece se disolvă în orice proporție în uleiu chiar și la — 10°C.

Uleiul care a servit ca materie primă este alcătuit din fracțiunea 290°...350°C dintr'un țițeiu Chusovsky. S'a ales acest țițeiu din cauza poziției sale chimice particulare. Fracțiunea studiată conține 5,4% sulf, ceea ce corespunde la 37% compuși cu un singur atom de sulf în moleculă și la 18,5% compuși cu doi atomi de sulf în moleculă. Natura chimică a acestor compuși este cu totul necunoscută, studiul lor fiind foarte anevoios din cauză că ei nu prezintă reacțiile obișnuite ale compușilor cu sulf.

Extracția uleiului a fost realizată pe fracțiuni care distilau într'un interval de 5°.

Când se făcea amestecul de anilină și uleiu, lichidul se separa în două pături, una mai ușoară și mai puțin colorată la partea superioară, și alta mai închisă și mai grea la partea inferioară.

Experiențele au fost făcute la temperatura de 0, 5, 7, 10 și 20°C, iar proporția de uleiu și anilină a variat dela 100/25 până la 100/250.

S'a căutat atât prin variația procentului cât și prin aceea a temperaturii de lucru, să se obțină un randament cât mai mare în rafinat. Eliminarea anilinei a fost obținută prin spălare cu o soluție de 5...10% acid clorhidric. S'au făcut și experiențe în prezența apei pentru a se pune în evidență modul ei de acțiune. Separarea celor două pături se produce mult mai repede în acest caz.

Când se lucrează cu cantitățile cele mai mari de anilină, se constată că volumul păturii superioare scade.

După îndepărtarea anilinei și uscare, s'au făcut următoarele determinări asupra probelor de uleiu: densitate, conținut în sulf, indice de iod, indice de refracție și greutate moleculară. S'a putut constata astfel că uleiul care constitue pătura superioară, este în general incolor sau slab colorat în galben. Densitatea sa este cu mult mai mică decât aceea a fracțiunii primitive. Indicele de refracție al uleiului, care constitue pătura superioară, este mai mic decât acel al fracțiunii inițiale, același lucru se constată și pentru indicele de iod și conținutul în sulf.

In ceea ce privește extractul, acesta este de culoare închisă și prezintă o densitate, un indice de refracție și un indice de iod mai ridicate decât acelea ale uleiului inițial. Greutatea moleculară este atât la rafinat cât și la extract uneori mai mică și alteori mai mare decât a uleiului inițial.

S'a constatat că atât extractul cât și rafinatul nu mai prezintă, după spălarea cu acid clorhidric, mirosul urât pe care-l avea produsul inițial.

Iată acum care sunt condițiile pe care trebue să le îndeplinească un solvent pentru a putea fi folosit la acest gen de rafinare:

1) să prezinte o acțiune disolvantă foarte selectivă, putând să servească pentru rafinarea unor materii prime cu caractere cât mai variate;

2) să prezinte o stabilitate mare atât din punct de vedere termic cât și chimic;

3) să aibă un punct de fierbere cât mai scăzut;

4) să nu exercite acțiune toxică și să nu provoace coroziunea instalațiilor;

5) să nu aibă tendință să formeze emulsii permițând o separare ușoară a celor două straturi;

6) să fie cât mai ieftin.

Un factor determinant în alegerea solventului, în afară de proprietățile descrise mai sus, este ușurința cu care poate fi recuperat. Fără posibilitatea unei recuperări satisfăcătoare, cel mai bun dintre solvenți nu poate căpăta aplicații industriale. Inainte de a începe rafinarea unui anumit uleiu, cu disolvenți selectivi, problema care se pune este următoarea: ce solvent trebue ales pentru ca să conducă la cea mai bună calitate de uleiu, cu cel mai ridicat randament. Amândouă aceste condițiuni sunt greu de îndeplinit, căci în general cu cât se obține un rafinat cu indice de viscozitate mai ridicat, cu atât cantitatea sa este mai mică.

Alegerea solventului nu poate fi făcută decât încercându-se un cât mai mare număr de solvenți și studiindu-se în mod comparativ calitățile distilatului și rafinatului. Tratarea uleiului cu solventul se face în coloane sau vase de amestec, după principiul contracurentului, în așa fel încât amestecul uleiului cu solventul să fie cât mai intim.

In general, în instalațiile de rafinare cu solvenți selectivi, factorii care influențează asupra mersului extracției sunt: temperatura de lucru, proporția solventului față de uleiu și dispozivitul de amestec.

In industria română de petrol procedeul de rafinare cu solvenți selectivi a fost mai întâi experimentat în laborator și apoi aplicat în instalații industriale. In aceste condiții se ajunge să se obțină din materia primă indigenă, uleiuri cu indice de viscozitate cuprins între 80 și 90.

Rafinarea cu propan. Am văzut că prezența substanțelor asfaltice și a parafinei constitue principala piedecă pentru prepararea uleiurilor de bună calitate. Procedeul de rafinare cu propan permite să se îndepărteze atât asfaltul cât și parafina. Folosirea propanului pentru precipitarea asfaltului și a parafinei a făcut subiectul unui mare număr de brevete. Interesul deosebit pe care-l prezintă propanul, constă în faptul că prin intermediul său se poate precipita succesiv asfaltul și parafina, propanul jucând în același timp rolul de m e d i u p r e c i p i t a n t și de m e d i u r ă c i t o r.

In mod general, cu ajutorul propanului se pot precipita din derivații de petrol atât asfaltul cât și parafina, precum și substanțele colorante și produsele cu greutate moleculară ridicată care produc depozitele de cărbune în motoare.

In ceea ce privește deparafinarea, trebue menționat că solubilitatea parafinei în diversele fracțiuni de uleiu variază în modul următor: crește, începând dela lampant în mod invers proporțional cu greutatea moleculară a fracțiunii; atinge un maximum pentru benzina a cărei greutate moleculară este apropiată de 80 și după aceasta solubilitatea scade cu cât solventul devine mai ușor. In aceste condiții propanul constitue un foarte bun agent de precipitare a parafinei.

Precipitarea asfaltului cu ajutorul propanului se poate realiza fie într'o singură fază la temperatura de 60···70°C, fie în două faze. In acest din urmă caz se face o primă precipitare la 45°C și a doua precipitare după ce temperatura amestecului s'a ridicat la 65°C. In ultimul timp s'a adoptat procedeul în contracurent. Presiunea de lucru este de aproximativ 30 de atmosfere. Proporția de propan în raport cu materia primă tratată este de aproximativ 4 la 1. Indepărtarea propanului se face cu ajutorul aburului.

Scanned with OKEN Scanner

Posibilitatea de a produce uleiuri slab colorate şi cu un conţinut redus de reziduu de cărbune este independentă de conţinutul în asfalt al materiei prime iniţiale.

Pentru a precipita parafina, se procedează în modul următor: păcura şi propanul trebue amestecate la o temperatură superioară aceleia care corespunde amestecului lor perfect. Această temperatură este de obiceiu în jurul lui 60°C. Materia primă astfel amestecată cu propan lichid, spre exemplu în proporţie de două volume propan pentru un volum de uleiu, este apoi răcită prin evaporarea propanului, adăugându-se eventual noi cantităţi pe propan, pentru a se compensa cantitatea pierdută prin evaporare. In felul acesta se realizează o răcire directă a materiei prime în mod progresiv şi uniform. Prin evaporarea propanului se poate atinge lesne o temperatură de —45°C, cu o iuţeală de răcire cuprinsă între 3···12°C pe minut Parafina cristalizează la această temperatură şi este separată de uleiu într'un filtru rotativ. Turta de parafină este spălată cu propan lichid pentru îndepărtarea uleiului.

Atât pentru îndepărtarea asfaltului cât şi a parafinei nu este nevoie să se folosească propan curat. Acel obţinut în cursul operaţiilor de stabilizare corespunde foarte bine scopului urmărit. Prezenţa în propan a câtorva procente de etan sau butan nu modifică în mod simţitor rezultatul operaţiei. S'ar părea că în cursul prelucrării ar fi avantajos să se întrebuinţeze două cantităţi diferite de propan: una pentru îndepărtarea asfaltului şi alta pentru îndepărtarea parafinei, întrucât aceea care a servit la prima operaţie poate conţine urme de asfalt care ar impurifica parafina. In practică se foloseşte una şi aceeaşi cantitate de propan pentru ambele operaţiuni.

d) *Uleiuri sintetice*

In cadrul general al obţinerii sintetice a produselor petroliere, uleiurile se pot prepara şi ele pe cale sintetică. S'a recurs la acest mijloc de obţinere, mai ales pentru a se putea prepara uleiuri de calitate superioară sau cu proprietăţi bine determinate. Reacţiile care pot da naştere la uleiuri sintetice, sunt:

a) polimerizarea catalitică sau necatalitică a hidrocarburilor;
b) eliminarea clorului din diverşi derivaţi halogenaţi;
c) condensarea hidrocarburilor etilenice sau a derivaţilor halogenaţi cu hidrocarburile aromatice.

a) Polimerizarea hidrocarburilor se poate produce de asemenea sub acţiunea descărcărilor electrice. Reacţiile chimice care se produc în acest caz par a fi o deshidrogenare urmată de o polimerizare şi de fixarea hidrogenului care se află în prezenţă. Este probabil că se mai produce şi o descompunere a moleculelor, urmată de o polimerizare a resturilor astfel formate.

Acţiunea prelungită a descărcărilor electrice conduce la produse cu greutate moleculară mare, putându-se obţine uleiuri lubrifiante plecând dela etilen sau alte hidrocarburi etilenice uşoare.

Acţiunea descărcărilor electrice se poate produce şi asupra hidrocarburilor lichide, respectiv asupra anumitor uleiuri minerale. Acţiunea descărcărilor electrice asupra uleiurilor minerale poartă numele de *voltolizarea uleiurilor.*

In timpul cât uleiurile sunt supuse la acţiunea descărcărilor electrice, se menţine un vid înaintat în aparatul în care se lucrează. Voltolizarea dă naştere la uleiuri cu indice de viscozitate ridicat şi cu onctuozitate mare.

Scanned with OKEN Scanner

La acest tratament poate fi supusă şi parafina sau vaselina, obţinându-se produse foarte vâscoase. Materialul care nu s'a transformat, este eliminat la sfârşit prin distilare în vid. Cantitatea obţinută de uleiu voltolizat şi proprietăţile sale sunt în legătură directă cu condiţiile de lucru. Produsele cele mai vâscoase prezintă şi proprietatea de a scoborî punctul de congelare a uleiului în care sunt introduse.

Polimerizarea hidrocarburilor nesaturate este accelerată în mod foarte simţitor de către prezenţa diferitelor substanţe catalitice. Catalizorii cei mai folosiţi în acest scop sunt: acidul sulfuric, acidul fosforic, clorura de aluminiu, triflorura de bor, etc. In anumite condiţiuni de lucru se poate obţine o polimerizare foarte înaintată a hidrocarburilor etilenice cu formarea unor uleiuri care prezintă variaţiuni foarte mici a viscozităţii în funcţie de temperatură. Prin polimerizarea unei fracţiuni de etilenice inferioare conţinând în special izobutilenă, în prezenţa triflorurii de bor, s'au preparat diverse produse sintetice.

Aceste produse fabricate pentru amestec au greutăţi moleculare care pot atinge 5000···6000. Prin adăugare de 1···5% dintr'un asemenea produs sintetic se poate ridica indicele de viscozitate a unui uleiu de calitate inferioară în mod considerabil.

b) Un alt mijloc, de a obţine uleiuri sintetice constă, după cum am spus, în a pleca dela hidrocarburi parafinice halogenate şi de a elimina apoi halogenul sub formă de acid halogenat. In aceste condiţii se pot obţine uleiuri lubrifiante cu caracter saturat şi cu un indice de viscozitate care poate depăşi 100.

c) Hidrocarburile etilenice pot fi condensate în fază de vapori sau în fază lichidă cu hidrocarburile aromatice, în prezenţa clorurii de aluminiu, a triflorurii de bor, a acidului sulfuric sau a acidului fosforic, obţinându-se uleiuri lubrifiante. In locul hidrocarburilor etilenice se pot folosi şi derivaţi halogenaţi. In acest caz se aplică prin urmare reacţia Friedel-Crafts. Metoda de lucru este următoarea: parafina halogenată este condensată la temperaturi joase cu benzenul sau naftalenul, diluate într'un mediu inert, în prezenţa clorurii de aluminiu. Produsul reacţional este descompus cu apă, iar uleiul rezultat este separat de solventul volatil şi de materia primă care nu a reacţionat prin distilare în vid. Prin acest procedeu se prepară un produs sintetic denumit „paraflow" care amestecat cu uleiuri minerale parafinoase le scoboară în mod considerabil punctul de congelare.

Efectul de scoborîre a punctului de congelare începe să se resimtă dela o concentraţie de „paraflow" de 0,2%.

e) *Constituţia chimică a uleiurilor*

Constituţia chimică a uleiurilor este foarte puţin lămurită, necunoscându-se în mod precis care sunt hidrocarburile care le alcătuesc. Din această cauză nu s'a putut stabili cu siguranţă nici legătura care există între constituţia chimică şi proprietăţile lubrifiante. Cercetările în această direcţie au întâmpinat greutăţi foarte mari, pe de o parte din cauza lipsei unor metode precise de investigaţie, iar pe de altă parte din cauza necunoaşterii proprietăţilor chimice ale hidrocarburilor care se găsesc în uleiuri.

Scanned with OKEN Scanner

Lucrările întreprinse cu scopul de a rezolva această însemnată problemă se pot împărți în două categorii: prima categorie cuprinde lucrările care au urmărit analiza diverselor fracțiuni de uleiuri căutându-se să se separe produse cât mai omogene din punctul de vedere al greutății moleculare și al constituției chimice. Din a doua categorie fac parte cercetările care au avut de scop să prepare pe cale sintetică hidrocarburi cât mai asemănătoare cu acelea care se întâlnesc în uleiuri și să se studieze proprietățile lor.

Rezultatele analizelor făcute până în prezent și studiul uleiurilor sintetice care au fost preparate, au condus la părerea că uleiurile rafinate sunt formate în mod exclusiv din hidrocarburi. Asupra naturii acestor hidrocarburi s'a emis părerea că ele ar fi în majoritate hidrocarburi ciclice având și lanțuri laterale.

O hidrocarbură parafinică având formula $C_{37}H_{76}$ și greutatea moleculară 520, are un conținut de hidrogen de 14,6%, iar etilenica corespunzătoare cu formula $C_{37}H_{74}$ are 14,3% hidrogen.

De câte ori s'a determinat conținutul în hidrogen al diverselor uleiuri sau fracțiuni de uleiuri reputate a fi cu caracter parafinic foarte pronunțat, procentul maxim de hidrogen găsit a fost de 13,8% ceea ce arată că nu există în aceste fracțiuni numai parafine ci și alte hidrocarburi mai sărace în hidrogen.

Hidrocarburile naftenice par să fie principalul constituent al uleiurilor de uns. Proprietățile lor depind de numărul ciclurilor conținute în moleculă.

Incă nu s'a reușit să se separe hidrocarburile parafinice din uleiuri, deoarece unele hidrocarburi naftenice prezintă tocmai proprietățile generale atribuite hidrocarburilor parafinice în uleiuri. De asemenea rămâne deschisă chestiunea dacă parafinele, care eventual s'ar găsi în uleiuri, sunt parafine normale sau isoparafine.

Pentru a stabili compoziția chimică a diverselor fracțiuni de petrol s'a urmărit la început separarea sau evaluarea diverselor clase de hidrocarburi, folosind fie metode chimice fie metode fizice. Acestea din urmă prezintă avantajul de a nu necesita decât cantități foarte mici de substanță, de a permite în multe cazuri o determinare mai rapidă și în fine de a nu produce niciun fel de schimbare în materialul de analizat.

Separarea în aceste condiții a hidrocarburilor devine cu atât mai anevoioasă cu cât se trece dela fracțiunile ușoare la cele grele, care sunt alcătuite din hidrocarburi ce cuprind în aceeași moleculă atât cicluri aromatice și naftenice cât și lanțuri parafinice.

O concepție nouă în metodele de analiză a amestecurilor de hidrocarburi constă în faptul că în loc de a se analiza separarea diverselor familii de hidrocarburi, pintr'un procedeu anumit, se determină procentul de-

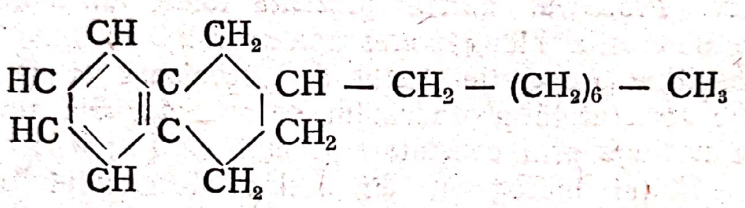
Scanned with OKEN Scanner

grupe parafinice, naftenice şi aromatice dintr'un amestec, independent de faptul dacă aceste grupe se găsesc pe molecule diferite sau pe aceeaşi moleculă.

Metoda întemeiată pe această concepţie prevede determinarea conţinutului grupelor ciclice, naftenice şi aromatice alături de parafine. Aceste trei caracteristice se pot determina cu ajutorul a patru determinări experimentale şi anume:

densitate;
indice de refracţie;
greutate moleculară;
punct de anilină.

In aceste condiţii nu este necesară şi nici posibilă separarea celor trei familii de hidrocarburi. Nu este necesară, deoarece numai tipul compusului influenţează asupra calităţii, şi nu este posibilă, deoarece în una şi aceeaşi moleculă se pot întâlni în acelaşi timp toate trei tipurile de hidrocarburi. Să considerăm astfel octiltetrahidronaftalena care are formula:



In concepţia veche de a izola diversele clase de hidrocarburi, clasarea acestui compus într'o anumită categorie ar fi cu neputinţă deoarece ea cuprinde un ciclu aromatic, unul naftenic şi un lanţ parafinic.

In concepţia nouă nu se ia în consideraţie categoria de hidrocarburi în care poate fi clasat acest produs, ci numai procentul în care intervin în moleculă cele trei grupe de hidrocarburi. Astfel compusul de mai sus, octiltetrahidronaftalena, conţine atomii de carbon cuprinşi în moleculă repartizaţi după cum urmează:

31,1% grupe aromatice, 22,6% grupe naftenice şi 46,3% grupe parafinice.

Octiltetrahidronaftalena nu aparţine prin urmare unei anumite categorii de hidrocarburi şi nici proprietăţile sale fizice şi chimice nu vor corespunde la o anumită categorie de hidrocarburi.

Pentru a putea înţelege modul cum în felul acesta s'a ajuns să se stabilească compoziţia unui produs petrolier, să considerăm o anumită fracţiune cu un conţinut determinat de grupe aromatice, naftenice şi parafinice. Prin hidrogenare menajată se pot transforma hidrocarburile aromatice în naftenele corespunzătoare. Cantitatea de hidrogen necesară pentru ca această transformare să aibă loc pe de o parte, sau ridicarea punctului de anilină consecutivă hidrogenării, pe de alta, constitue o măsură a conţinutului în aromatice. Pentru a cunoaşte mărimea ciclurilor în uleiul hidrogenat este destul să se determine greutatea moleculară şi să se cunoască analiza elementară. Greutatea moleculară ne informează asupra dimensiunilor medii ale moleculelor, iar cunoaşterea procentelor de carbon şi hidrogen ne indică repartiţia medie a acestor elemente între cicluri şi lanţuri.

Când se vorbeşte despre analiza elementară, se înţelege de cele mai multe ori efectuarea combustiei acelei substanţe. Este totuşi posibil să se realizeze o analiză elementară şi fără combustia substanţei, folosindu-se numai formula indicată de către Lorenz-Lorentz asupra refracţiei specifice:

$$rD = \frac{1}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Din moment ce avem de a face cu un uleiu hidrogenat, nu intervin exaltaţiuni datorite dublelor legături şi există o relaţie lineară între conţinutul în hidrogen şi refracţia specifică bazată pe aditivitatea refracţiilor atomice.

S'a constatat empiric că pentru o ridicare de un grad a punctului de anilină, corespund 0,85% în greutate cicluri aromatice. Pentru o ridicare a punctului de anilină de 10° corespund prin urmare 8,50% din greutate hidrocarburi aromatice care trebue scăzute din conţinutul de naftene găsit după hidrogenare. Procedeul acesta prezenta totuşi un mare neajuns şi anume acela de a necesita hidrogenarea materialului ce urma să fie analizat, ceea ce constitue o operaţie destul de anevoioasă şi care poate produce o modificare structurală a produsului de analizat. S'a reuşit însă să se înlăture acest neajuns prin constatarea făcută că se pot deduce proprietăţile fizice ale uleiului hidrogenat din acelea ale uleiului nehidrogenat. Lucrul acesta se obţine cu ajutorul unui grafic.

In cele ce urmează se indică un exemplu asupra mersului procedului de analiză. Următoarele date au fost determinate pe cale experimentală:

	g/mol.	Densitate la 20°	Indice de refracţie la 20°	Refracţia specifică	Punctul de anilină
Uleiul iniţial	349	0,9690	1,5420	0,3248	52,6
Uleiul hidrogenat	353	0,9235	1,4989	0,3179	90,4

Calculul compoziţiei chimice ţinând seama de modificarea proprietăţilor în urma hidrogenării, se face în modul următor:

Pentru a se obţine conţinutul în naftene a uleiului complet hidrogenat se ia în consideraţie în primul rând greutatea sa moleculară. Pentru greutatea moleculară considerată se obţin de pe un grafic valorile refracţiei specifice, în cazul parafinelor în stare pură şi a naftenelor hexagonale tot în stare pură. Aceste valori sunt respectiv 0,3337 şi 0,3078. Procentul de naftene se obţine cu ajutorul formulei:

$$\frac{0{,}3337 - 0{,}3179}{0{,}3337 - 0{,}3077} \times 100 = 61\% \text{ naftene}$$

în care 0,3179 este refracţia specifică din datele conţinute în tabela de mai sus.

Se obţine conţinutul de aromatice al produsului înainte de hidrogenare făcând diferenţa punctelor de anilină înainte şi după hidrogenare:

$$90{,}4 - 52{,}6 = 37{,}8\%;$$

înmulţind această diferenţă cu factorul 0,85 se obţine procentul de aromatice:

$$37{,}8 \times 0{,}85 = 32\% \text{ aromatice.}$$

Conţinutul de naftene şi parafine din uleiul nehidrogenat se obţine în modul următor: înainte de hidrogenare conţinutul în naftene era de 61%; scăzând din acest număr conţinutul de aromatice, se obţine procentul de naftene înainte de hidrogenare:

$$61 - 32 = 29\% \text{ naftene.}$$

Conţinutul de parafine se obţine făcând diferenţa:

$$100 - (32 + 29) = 39\% \text{ parafine.}$$

Efectuându-se calculul aceloraşi valori cu ajutorul graficelor, fără să se facă hidrogenarea, se găsesc valori asemănătoare.

Realizarea practică a analizei se execută în modul următor: indicele de refracţie se determină cu ajutorul unui refractometru Abbe, ale cărui prisme sunt menţinute la 20° cu ajutorul unui curent de apă. Precizia determinării este de o zecimală în cifra a patra. Densitatea uleiului se determină cu ajutorul unui picnometru prevăzut cu un termometru. Determinarea aceasta trebue făcută cu multă îngrijire, deoarece cele mai mici urme de uleiu pe pereţii exteriori ai picnometrului pot produce erori însemnate.

Determinarea punctului de anilină reclamă o anilină foarte curată şi lipsită de orice urmă de apă. Anilina folosită este în prealabil menţinută timp de 12 ore în prezenţa sulfatului de sodiu calcinat, decantată şi apoi distilată, culegându-se fracţiunea care trece la 181,5°C. Anilina obţinută în aceste condiţii este incoloră şi are un punct de topire de 5,9°. Anilina care se păstrează mai mult de o zi trebue să fie din nou distilată înainte de întrebuinţare. Punctul de anilină se măsoară la un amestec în părţi egale de uleiu şi anilină. Temperatura se măsoară cu ajutorul unui termometru verificat. Valorile punctului de anilină trebue să fie reproductibile cu diferenţă de maximum două zecimi de grad.

Determinarea cea mai greu de realizat este aceea a greutăţii moleculare, mai ales în comparaţie cu celelalte determinări. Se foloseşte în acest scop metoda crioscopică trebue însă aleşi solvenţi care să convină cât mai bine acestui scop, cum sunt spre exemplu benzenul, naftalenul sau camforul.

Sachanen şi Wirobianz au studiat nişte ţiţeiuri dela Grozny în special fracţiunile superioare. Extractele obţinute cu SO_2, au fost studiate din punctul de vedere al hidrocarburilor aromatice, fracţiunilor 400···450°C, 450···500°C şi 500···550°C li s'au atribuit respectiv formulele $C_{18}H_{22}$, $C_{20}H_{20}$ şi $C_{25}H_{32}$.

Studiind un ţiţeiu de Kaluga pentru hidrocarburile naftenice, au atribuit pentru aceleaşi fracţiuni formulele: $C_{22}H_{42}$, $C_{26}H_{48}$ şi $C_{31}H_{56}$ iar în cazul unui ţiţeiu de Grozny formulele: $C_{21}H_{40}$, $C_{24}H_{46}$ şi $C_{29}H_{54}$.

S'a studiat uleiul provenind dintr'un țițeiu din Oklahoma. Țițeiul avea o densitate de 0,814 și un conținut de sulf de 0,11%. Din el s'au separat următoarele fracțiuni:

Benzină ușoară și grea	dens.	0,740	43,1%
Lampant	„	0,813	12,9%
Motorină	„	0,846	16,8%
Uleiuri ușoare	„	0,864···0,884	14,5%
Uleiuri grele		0,884···0,896	
Reziduu		0,941	12,7%

Metodele de investigație folosite pentru studiul fracțiunilor grele au fost: distilarea, cristalizarea, extracția și adsorpția. Fracțiunea de uleiu dela care s'a pornit reprezenta 10% din cantitatea totală a țițeiului și avea următoarele proprietăți:

Viscozitate cinematică la	100°F (37,8°C).	0,21···2,96 stokes
Densitatea	100°F	0,87···0,91
Indice de viscozitate		75···90

Materialul a fost apoi separat în patru fracțiuni. La început a fost supus unei deparafinări cu clorură de etilenă la —18°C. S'a obținut astfel o porțiune parafinoasă (1) care conține alături de parafină și o oarecare cantitate de uleiu, de coloare deschisă. Restul uleiului a fost extras cu bioxid de sulf, tratat apoi cu gel de silice și ceea ce a rămas neatacat a constituit fracțiunea de rafinat (2). Extractul disolvat în bioxidul de sulf a fost extras apoi cu eter de petrol la —55°C. Ceea ce nu s'a disolvat în eterul de petrol constitue porțiunea asfaltică (3).

Produsul solubil în eterul de petrol a fost amestecat cu ceea ce fusese reținut de gelul de silice constituind extractul (4).

In modul acesta materialul inițial a fost separat în următoarele patru fracțiuni principale:

Fracțiunea parafinoasă	(1)	35%
Rafinatul	(2)	35%
Fracțiunea asfaltică	(3)	8%
Extractul	(4)	22%

Inainte de fracționarea sistematică, rafinatul avea următoarele caracteristice:

Temperatura de fierbere sub 1 mm Hg	190 ···270°C
Viscozitatea cinematică la 100°F	0,2 ··· 1,1 stokes
Indice de viscozitate	90 ···110
Densitatea la 25°C	0,86··· 0,89 g/mol
Indice de refracție la 25°C	1,47··· 1,49

După fracționare extractul avea la rândul său următoarele proprietăți:

Temperatura de fierbere sub 1 mm Hg	170 ···190°C
Viscozitatea cinematică la 100°F	2 ··· 20 stokes
Indice de viscozitate	—80 ···150
Densitatea la 25°C	0,98
Indice de refracție la 25°C	1,56

Aceste două fracțiuni au fost studiate apoi cu de-a-mănuntul cu scopul de a se determina atât mărimea cât și tipul moleculelor care le alcătuesc.

Atât rafinatul cât și extractul au fost supuse la o distilare sistematică într'un vid foarte înaintat și la extracțiuni cu acetonă sau cu cianură de

metil, obținându-se în cele din urmă așa numitele fracțiuni finale omogene. Cantitatea fiecăreia din aceste fracțiuni era de ordinul de 15 g, reprezentând aproximativ 1/40000 din cantitatea totală de țiței din care se pornise. Aceste fracțiuni, deși departe de a constitui compuși în stare pură, apar însă mai apropiate de compușii puri decât orice alt material — în afară de hidrocarburile parafinice normale, separate până atunci din orice fracțiune de uleiu.

Asupra conținutului în oxigen, sulf și azot s'au făcut următoarele observații:

— Porțiunea parafinică este alcătuită din hidrocarburi și nu conține sulf sau azot.

— Rafinatul este alcătuit din hidrocarburi și nu conține sulf sau azot.

— Porțiunea asfaltică conține cea mai mare parte din compușii cu oxigen, sulf și azot conținuți în materialul inițial.

Analiza extractului a arătat un conținut de 0,5% oxigen, 0,9% sulf și 0,1% azot. Aceste procente corespund respectiv la 0,1, 0,03 și 0,1 atomi de sulf, azot și oxigen într'o moleculă conținând în total 65 de atomi de carbon și oxigen.

Asupra fracțiunilor rezultate din prelucrarea celor patru grupe obținute la început, s'au făcut următoarele determinări: greutatea moleculară, conținutul în carbon și hidrogen, conținutul în sulf, azot și oxigen, punctul de fierbere, densitatea, indicele de refracție, viscozitatea cinematică la 100 și 210°F, punctul de anilină și activitatea optică. Din rezultatele determinărilor indicate mai sus s'a calculat apoi formula moleculară, refracția specifică, dispersia specifică și indicele de viscozitate.

Proprietățile diverselor fracțiuni au fost de asemenea comparate cu acelea ale anumitor hidrocarburi grele, obținute pe cale sintetică.

Pentru a ne face o idee de felul cum au fost conduse experiențele și de interpretarea lor, să considerăm spre exemplu o fracțiune prezentând următoarele caracteristice:

Conținut în carbon	89,75%
Conținut în hidrogen	10,24%
Greutatea moleculară	334,5
Densitate la 25°C	1,004 g/mol.
Indice de refracție la 25°C	1,573
Dispersiune refractivă la 25°C	0,0202
Punct de fierbere	217°C
Viscozitate dinematică la 100°F	16,0 stokes
Viscozitate cinematică la 210°F (98,9°C).	0,201 stokes
Punct de anilină	6°C

Din conținutul de C și H și din greutatea moleculară, s'a calculat formula care corespunde la: C_{25} H_{34}. — Din indicele de refracție și densitate s'a calculat refracția specifică: 0,3282. — Din dispersia refractivă și densitate s'a calculat dispersia specifică: 0,0201. — Din cunoașterea viscozității la cele două temperaturi s'a calculat indicele de viscozitate: 365.

Dispersiunea specifică de 0,0201 este cu mult prea ridicată pentru un material lipsit de aromatice pentru care valoarea aceasta ar trebui să fie cuprinsă între 0,0098 și 0,0100. Această valoare dovedește prin urmare prezența în moleculă a unor nuclee aromatice. La aceeași concluzie conduce examenul refracției specifice și a punctului de anilină.

Fracţiunea în chestiune a fost supusă după aceea la hidrogenare, lucrându-se la o temperatură de 225°C şi o presiune de 200 at.

In urma acestui tratament, dispersiunea specifică a scăzut la 0,0100, ceea ce indică un material practic lipsit de hidrocarburi aromatice.

Fracţiunea hidrogenată prezenta următoarele caracteristice:

Conţinut în carbon	87,13%
Conţinut în hidrogen	12,87
Greutate moleculară	344,6
Densitate la 25°C	0,933 g/mol.
Indice de refracţie la 25°C	1,502
Dispersie refractivă la 25°C	0,0093
Punct de fierbere	193°C
Viscozitate cinematică la 100°F	3,50 stokes
Viscozitate cinematică la 210°F	0,118 stokes
Punct de anilină	87°C

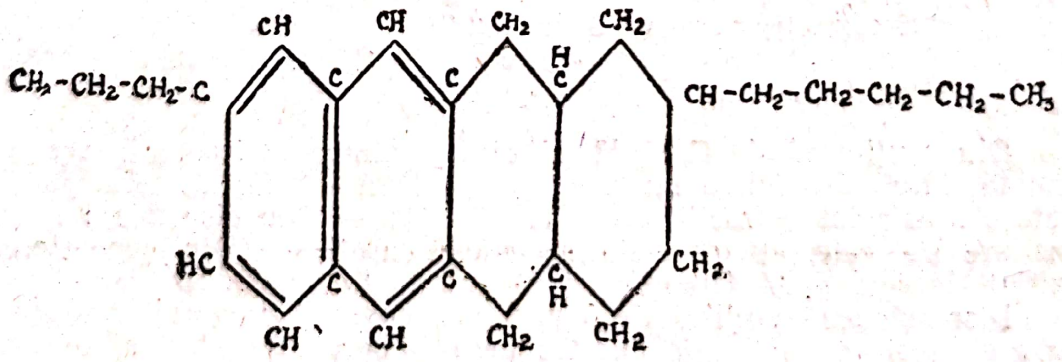
Formula a fost calculată, găsindu-se $C_{25}H_{44}$, refracţia specifică a fost găsită egală cu 0,3163, dispersia specifică 0,0100 şi indicele de viscozitate egal cu —150.

Examinarea acestor rezultate arată că materialul hidrogenat este lipsit de hidrocarburi aromatice. Această părere este confirmată şi de celelalte constante. Formula $C_{25}H_{44}$ dovedeşte că după hidrogenare, molecula conţine 4 cicluri naftenice. Valoarea refracţiei specifice 0,3163 este de asemenea în concordanţă cu aceea care ar fi trebuit să fie găsită în cazul unei molecule cu 4 cicluri naftenice. Căldura de disolvare în anilină a materialului hidrogenat confirmă consideraţiile de mai sus.

Creşterea numărului atomilor de hidrogen, după hidrogenare este de 10, ceea ce arată că în molecula primitivă erau două cicluri aromatice legate între ele, prin doi atomi de C.

In concluzie se poate afirma că fracţiunea din care s'a pornit este alcătuită în esenţă din două nuclee aromatice constituind un schelet naftalenic şi din două nuclee naftenice. Ciclurile naftenice par a fi mai degrabă hexagonale decât pentagonale. Molecula mai conţine şi lanţuri parafinice cuprinzând 7 atomi de carbon.

Starea actuală a cunoştinţelor noastre nu ne permite însă să indicăm cum sunt reunite ciclurile şi nici punctele unde sunt fixate lanţurile laterale. Formula de mai jos arată una din posibilităţile după care componenţii de care ne-am ocupat mai sus pot fi reuniţi într'o singură moleculă.



Este foarte interesant de luat în consideraţie schimbarea de proprietăţi care însoţeşte transformarea ciclurilor aromatice dintr'o moleculă în cicluri naftenice.

Considerând o moleculă având formula $C_{23}H_{20}$ şi care este hidrogenată în alta care are formula $C_{23}H_{40}$ se constată că viscozitatea cinematică la 100°F trece dela 90 la 3,5 stokes, indicele de viscozitate dela —1600 la —300, indicele de refractie dela 1,628 la 1,505, densitatea dela 1,61 la 0,940, refracţia specifică dela 0,3343 la 0,3155, dispersia specifică dela 0,0281 la 0,010, punctul de anilină dela sub 0°C la 82°C şi punctul de fierbere dela 218° la 176°C.

Iată acum care este compoziţia celor patru fracţiuni principale obţinute la început din punctul de vedere al naturii moleculelor care le alcătuesc.

Rafinatul a fost împărţit în două porţiuni: prima reprezentând 92% din totalul rafinatului, cea de a doua 8%. Prima porţiune este alcătuită din hidrocarburi conţinând 1, 2 sau 3 cicluri naftenice cu lanţuri laterale parafinice. Porţiunea reprezentând 8% conţine molecule alcătuite dintr'un nucleu aromatic alături de 1 sau 2 cicluri naftenice, cu lanţuri laterale. Numărul atomilor de carbon conţinuţi în moleculă variază dela 25 la 40.

Uleiul care constitue extractul a fost separat în patru fracţiuni, reprezentând fiecare următoarele proporţii:

a) 8%, b) 25%, c) 37% şi d) 30%.

Fracţiunea a) este alcătuită din molecule cuprinzând 2 sau 3 cicluri naftenice, cu lanţuri parafinice.

Fracţiunea b) conţine molecule formate dintr'un nucleu aromatic alături de 2 sau 3 nuclee naftenice cu lanţuri parafinice.

Fracţiunea c) cuprinde molecule formate din 2 cicluri aromatice şi 2 naftenice, cu lanţuri parafinice.

Fracţiunea d) este alcătuită din molecule care conţin 3 cicluri aromatice şi unul naftenic, cu lanţuri parafinice.

Numărul atomilor de carbon conţinuţi în moleculă variază dela 20 la 25 pentru fracţiunile uşoare, dela 28 la 36 pentru cele grele.

Fracţiunea obţinută prin precipitare cu clorură de etilenă la —18° a fost de asemenea studiată.

Porţiunile cu punct de topire coborît, par să fie alcătuite din molecule ciclice, iar cele cu punct de topire ridicat, din parafine normale. Uleiul precipitat odată cu parafina, pare să fie alcătuit din molecule asemănătoare cu acelea care intră în compoziţia fracţiunilor celor mai puţin solubile din rafinat.

Se admite că porţiunea asfaltică este constituită din hidrocarburi aromatice condensate, neconţinând decât foarte puţine cicluri naftenice sau lanţuri parafinice. Această fracţiune mai conţine încă şi aproape totalitatea sulfului şi azotului din fracţiunea primitivă.

se poate spune că:

Dacă însemnăm acum totalitatea fracţiunii iniţiale de uleiu cu 100,

43···51% este alcătuită din molecule, conţinând 1, 2 sau 3 cicluri naftenice cu lanţuri laterale parafinice;

8,3% este alcătuită din molecule cu 1, 2 sau 3 cicluri naftenice şi un nucleu aromatic, toate ciclurile prezentând lanţuri laterale parafinice;

8,1% este alcătuită din molecule conţinând 2 cicluri naftenice şi 2 aromatice, toate cu lanţuri laterale parafinice.

6,6% este alcătuită din molecule cuprinzând un ciclu naftenic şi 3 cicluri aromatice, toate cu lanţuri laterale parafinice.

18···26% este alcătuită din parafine normale şi parte şi din isoparafine.

8% este constituit din substanţe asfaltice.

Rezultatele obţinute pot fi rezumate în tabela, care urmează.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA IV

Natura fracțiunei	%	Structura moleculară	% în porțiunea considerată	% în întreaga fracțiune de uleiu
Rafinat	35	1 ciclu naftenic + lanțuri parafinice 2 cicluri naftenice + lanțuri parafinice 3 cicluri naftenice + lanțuri parafinice	92 (15 / 45 / 32)	32,2 (5,3 / 15,7 / 11,2)
		1 ciclu naftenic + 1 ciclu aromat + lanțuri parafinice 2 cicluri naftenice + 1 ciclu aromat + lanțuri parafinice	8	2,8
Extract	22	2 cicluri naftenice + lanțuri parafinice 3 cicluri naftenice + lanțuri parafinice	8	1,1
		2 cicluri naftenice + 1 ciclu aromat + lanțuri parafinice 3 cicluri naftenice + 1 ciclu aromat + lanțuri parafinice	25	5,5
		2 cicluri naftenice + 2 cicluri aromatice + lanțuri parafinice 1 ciclu naftenic + 3 cicluri aromatice + lanțuri parafinice	67 (37 / 30)	14 (8,1 / 6,6)
Fracțiunea de parafină	35	1, 2 sau 3 cicluri naftenice + lanțuri parafinice Parafine normale, eventual isoparafine	50···25 50···70	17···9 18···26
Fracțiunea asfaltică	8	Probabil aromatice superioare condensate cu conținut scăzut de H + conținutul nehidrocarbonat al fracțiunii de uleiu		

Scanned with OKEN Scanner

Un progres însemnat în studiile făcute pentru lămurirea legăturii ce există între constituţia chimică şi proprietăţile lubrifiante ale uleiurilor a fost realizat prin studiul proprietăţilor hidrocarburilor în stare pură.

Studiul acesta a fost însă foarte greu de făcut, din cauza greutăţilor întâmpinate atunci când se încearcă să se prepare pe cale sintetică hidrocarburi cu greutate moleculară mare, aşa cum se găsesc în uleiuri. Un asemenea studiu a fost efectuat de către Mikeska. Pentru a realiza experienţele sale, acest autor a preparat pe cale sintetică 52 de hidrocarburi. Drept materie primă nu au fost folosiţi derivaţi halogenaţi greu de preparat în stare pură şi care dau produse de condensare alcătuite din amestecuri ce se separă cu greu. S'a recurs mai ales la condensarea clorurilor acide cu hidrocarburile aromatice, iar cetonele astfel obţinute au fost transformate după aceea în hidrocarburi sau prelucrate mai departe după metoda lui Grignard.

Iată principalele concluziuni la care a ajuns Mikeska: La hidrocarburi cu greutate moleculară determinată, înmulţirea numărului de atomi de carbon legaţi într'un ciclu, provoacă o creştare a viscozităţii. Creşterea viscozităţii depinde de aranjamentul ciclurilor în moleculă. Numărul şi poziţia ciclurilor nu determină numai valoarea viscozităţii, dar şi variaţia ei în funcţie de temperatură.

Prin hidrogenarea ciclurilor aromatice se obţine o ridicare a viscozităţii, dar variaţia indicelui de viscozitate este mică.

Raportul în care se găsesc în aceeaşi moleculă, grupele cu caracter parafinic faţă de cele cu caracter naftenic sau aromatic intervine şi el. Indicele de viscozitate este cu atât mai mare cu cât raportul:

$$\frac{\text{Grupe parafinice}}{\text{Grupe naftenice sau aromatice}}$$

este mai mare. Natura ciclului limitează domeniul în care se exercită acţiunea datorită lanţurilor laterale asupra indicelui de viscozitate.

Un lanţ lateral parafinic provoacă o ridicare mai mare a indicelui de viscozitate a unei hidrocarburi decât acelaşi număr de atomi de carbon repartizaţi pe un număr mai mare de lanţuri. La un număr egal de atomi de carbon, viscozitatea creşte odată cu numărul lanţurilor laterale; pentru un acelaşi număr de atomi de carbon, lanţurile normale ridică mai mult indicele de viscozitate

Scanned with OKEN Scanner

decât un lanţ ramificat: Acţiunea ramificării lanţului asupra viscozităţii se poate exercita într'un sens sau altul.

Viscozitatea, densitatea şi indicele de refracţie sunt influenţate de poziţia lanţurilor pe cicluri. Variaţia viscozităţii la 100°F la doi isomeri de poziţie poate atinge 100%. Indicele de viscozitate este însă puţin influenţat de poziţia lanţurilor laterale.

Prezenţa unei duble legături în lanţurile laterale nu pare să aibă influenţă asupra indicelui de viscozitate, dar face să scadă viscozitatea.

Influenţa poziţiei nucleului în interiorul moleculei nu are decât un efect redus asupra viscozităţii şi a indicelui de viscozitate.

In general un lanţ normal conferă un punct de topire mai ridicat decât un lanţ ramificat. La hidrocarburi cu greutate moleculară determinată şi care conţin un anumit ciclu, temperatura de fierbere scade când numărul lanţurilor laterale creşte.

La toate hidrocarburile studiate, afară doar de două, determinarea indicelui Conradson a dat valori mai mici de 0,1%.

f) *Caracteristicele uleiurilor*

In cursul întrebuinţării uleiurilor intervin mai ales următorii factori care-i determină calitatea: variaţia viscozităţii în funcţie de temperatură, aptitudinea de a adera cât mai bine la suprafeţele metalice şi rezistenţa la alterări, respectiv la oxidare.

Consideraţiile care au fost făcute asupra mecanismului ungerii au evidenţiat însemnătatea pe care o prezintă viscozitatea în cazul ungerii fluide. Până în prezent, de câte ori ne-am ocupat de viscozitatea uleiului, am înţeles viscozitatea la o anumită temperatură. Când însă o maşină este pusă în funcţiune, temperatura creşte. Paralel cu creşterea temperaturii se înregistrează o scădere a viscozităţii. Prin urmare orice lubrifiant prezintă o viscozitate mai redusă în cazul regimului normal de lucru decât în momentul când maşina începe să funcţioneze. Scăderea viscozităţii când temperatura creşte, poate fi destul de simţitoare, astfel încât în unele cazuri să nu mai asigure existenţa păturii intermediare de uleiu. Un uleiu va fi prin urmare cu atât mai potrivit pentru ungere, cu cât variaţia viscozităţii sale în funcţie de temperatură va fi mai mică.

Indicele de viscozitate. Pentru a aprecia modul cum variază viscozitatea unui uleiu în funcţie de temperatură, s'a propus un criteriu de apreciere denumit indice de viscozitate (Dean-Davis). Acest criteriu de apreciere foloseşte drept termen de

Scanned with OKEN Scanner

comparație între uleiurile din Pensylvania pe de o parte și acelea care provin de pe coasta Golfului Mexic pe de altă parte. Uleiurile din Pensylvania alcătuite din hidrocarburi cu caracter parafinic sunt considerate de calitate superioară, viscozitatea lor variind puțin în funcție de temperatură. Uleiurile de pe coasta Golfului Mexic care conțin mai ales hidrocarburi ciclice, sunt considerate de calitate inferioară, întru cât viscozitatea lor scade repede când temperatura crește.

Densitatea uleiurilor de Pensylvania este mai mică decât acea a uleiurilor de pe coasta golfului Mexic.

Cu ajutorul acestor două categorii de uleiuri care reprezintă calități diametral opuse din punct de vedere al variației viscozității în funcție de temperatură, s'au stabilit limitele extreme între care variază acest criteriu de apreciere. Se precizează că ambele uleiuri au aceeași viscozitate la 98,9°C (210°F).

Uleiurilor din prima serie (Pensylvania) li se atribue indicele de viscozitate 100, iar celor din seria II-a (coasta golfului Mexic) valoarea 0, fiind considerate ca cele mai inferioare din punct de vedere al variației viscozității cu temperatura.

Majoritatea uleiurilor minerale întrebuințate în mod curent în practică, din punct de vedere al variației viscozității în funcție de temperatură se găsesc cuprinse între aceste două limite: 0 și 100. Uleiurile mai bune decât acelea din seria întâia pot avea un indice de viscozitate mai mare decât 100, iar cele din seria doua pot avea un indice cu valori negative.

Indicele de viscozitate poate fi calculat cu ajutorul valorilor obținute determinându-se viscozitatea Saybolt sau cinematică la 98,9°C și 37,8°C (210° și 100°F) cu ajutorul formulei:

$$\text{Indice de viscozitate} = \frac{L - U}{L - H} \cdot \cdot 100$$

Iată cum se ajunge și care este semnificația acestei relații: Dacă se înseamnă cu y viscozitatea Saybolt la 37,8°C și cu x viscozitatea aceluiași uleiu la 98,9°C, relația generală care leagă viscozitatea Saybolt la 37,8°C de cea la 98,9°C este dată de o ecuație de tipul:

$$y = ax^2 + bx + c$$

Coeficienții a, b și c au fost determinați pentru fiecare din cele două serii de uleiuri. Pentru uleiurile de Pensylvania:

$$y = 0{,}0408\ x^2 + 12{,}568\ x - 475{,}4.$$

iar pentru uleiurile de pe coasta golfului Mexic:

$$y = 0{,}216\ x^2 + 12{,}07\ x - 721{,}2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul acestor două ecuații a fost întocmită o tabelă care să dea pentru aceeași valoare a lui x cele două valori ale lui y după cele două ecuații.

Se vede din figura de mai jos că raportul

$$\frac{L-U}{L-H}$$

este egal cu: $\frac{a}{b}$.

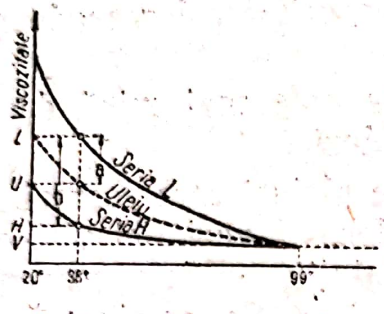


Fig. 23

Acest raport definește situația curbei de viscozitate a uleiului studiat prin raport la cele două curbe *L* și *H*. Cu cât raportul *a/b* este mai mic, cu atât curba de viscozitate se apropie mai mult de aceea a uleiurilor din seria L și deci cu atât variația viscozității în funcție de temperatură este mai mare. In mod invers, cu cât indicele este mai mare, cu atât uleiul are o curbă mai puțin înclinată.

Pentru fiecare valoare a viscozității la 98,9°C corespunde un grup de valori *L* și *H* dat în tabele, astfel încât pentru determinarea indicelui de viscozitate trebue făcute două determinări de viscozitate Saybolt sau cinematică, una la 98,9°C și alta la 37,8°C.

Fie un uleiu al cărui indice de viscozitate dorim să-l aflăm. Acest uleiu se încadrează între două uleiuri, unul din seria *L*, celălalt din seria *H* care au aceeași viscozitate la 98,9°C. El are la 37,8° și 98,9°C respectiv, viscozitățile *U* și *V*. Pentru a afla indicele de viscozitate se caută în tabele valoarea viscozității la 98,9° corespunzătoare lui *V*. Se consideră apoi care sunt viscozitățile la 37,8°C corespunzătoare uleiurilor din cele două serii *L* și *H* și care, după cum am spus, au aceeași viscozitate la 98,9° cu uleiul de cercetat.

Valorile acestea se înlocuesc în formulă.

Viscozitatea în unități Saybolt

	la *37,8°C* (100°F)	la *98,9°C* (210°F)
Uleiu de Pensylvania	*H*	*V*
Uleiu de pe coasta Golfului Mexic	*L*	*V*
Uleiul de încercat	*U*	*V*

La început, pentru determinarea indicelui de viscozitate se folosea viscozitatea determinată cu ajutorul aparatului Saybolt.

S'au întocmit de asemenea tabele de transformare care permiteau să se calculeze viscozitatea Saybolt, cunoscându-se viscozitatea măsurată cu un alt aparat. In ultimul timp s'au întocmit tabele care permit calculul direct al indicelui de viscozitate din datele rezultate dela determinarea viscozității cinematice.

Exemplu de calcul al indicelui de viscozitate: să se considere un uleiu care prezintă la 100° și 210° F viscozitățile Saybolt 2800 și 150. Se caută în tabele valorile viscozității la 100°F a celor două tipuri de uleiuri din seria *H* și *L* care prezintă la 210°F aceeași viscozitate ca și uleiul de cercetat.

Visc. la 210°F	Visc. la 100°F	Visc. la 100°F	Diferența
			$L - H = D$
	Seria *H*	Seria *L*	
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
150	2328	5949	3629
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

Din tabela de mai sus se găsește pentru *H* valoarea 2328 și pentru *L* valoarea 5949. Diferența *L*—*H* fiind de 3629. Inlocuind aceste valori în formula:

$$\text{Indice de viscozitate} = \frac{L - U}{L - H} \cdot 100$$

se găsește pentru indicele de viscozitate valoarea 86.

Cu toate criticile întemeiate aduse, indicele de viscozitate este încă folosit în mod curent în practică.

In afara indicelui de viscozitate, se folosește pentru clasificarea uleiurilor pe baza densității și viscozității uleiurilor așa numita constantă viscozitate — gravitate, care este în legătură cu constituția chimică a uleiurilor și în calcularea căreia se ține seamă de greutatea specifică și viscozitate.

Anumite formule exprimă variația viscozității uleiurilor în funcție de temperatură, îngăduind stabilirea prin calcul a viscozității unui ulei la o anumită temperatură, cunoscându-se viscozitățile uleiului cercetat la două temperaturi diferite.

O caracteristică a funcțiunii viscozitate-temperatură o constitue și așa numita „înălțimse a polului", care este punctul către care converg dreptele ce reprezintă diagramele viscozitate — temperatură ale uleiurilor având aceeași origină.

Înălțimea polului unui ulei se poate calcula sau determina grafic.

Scanned with OKEN Scanner

Am văzut că în unele cazuri se obişnueşte să se introducă în uleiuri mici cantităţi de produse care au proprietatea fie de a scoborî punctul de congelare, fie de a ridica indicele de viscozitate.

Practica introducerii de „aditive" nu se opreşte însă aici. Se mai pot adăuga în uleiurile minerale anumite proporţii de acizi graşi, uleiuri animale sau vegetale, sau în fine diferite produse sintetice care influenţează în mod favorabil aptitudinea uleiului de a adera la suprafeţele metalice, asigurând ungerea şi în cazul când nu mai există pătura continuă de uleiuri reclamată de către ungerea perfectă. In felul aceste au luat fiinţă uleiurile mixte (compound).

Un alt gen de aditive sunt antioxidanţii, care măresc rezistenţa la oxidare a uleiului reducând funcţiunea depozitelor. Asemenea antioxidanţi pot fi compuşi organici de Cr şi Sn (1%) sau substanţe organice ca : nitroanilina, p- şi m-fenilendiamina, naftilamina, etc.

De asemenea se mai încorporează la uleiuri substanţe detergente care au proprietatea de a menţine în timpul funcţionării pistoanele curate şi fără depozite.

g. *Oxidarea uleiurilor*

Cernojukov a executat în colaborare cu Krein un studiu sistematic al modului de comportare la oxidare în fază lichidă a hidrocarburilor în stare pură, al amestecurilor de hidrocarburi cât şi al anumitor fracţiuni separate de ţiţeiu.

Hidrocarburile naftenice pot fi considerate ca principalii constituenţi ai uleiurilor minerale. Cercetările făcute la Institutul de Petrol dela Grozny asupra oxidării acestor hidrocarburi au arătat că aptitudinea la oxidare dă loc la formarea de acizi, dar şi de produse de oxidare neutre şi la produse de polimerizare care se transformă în urmă în produse răşinoase şi asfaltice. Lucrările efectuate mai târziu de către Cernojukov şi Krein au pus în evidenţă tendinţa pe care o au hidrocarburile naftenice de a fi cu atât mai uşor oxidate de către oxigenul molecular, cu cât au o greutate moleculară mai mare. Prezenţa lanţurilor laterale care scad stabilitatea nucleului, măreşte de asemenea aptitudinea la oxidare a naftenelor. Rezistenţa hidrocarburilor naftenice la acţiunea oxigenului scade când numărul substituenţilor în nucleu creşte şi când greutatea moleculară a acestor substituenţi devine mai mare. Oxidarea hidrocarburilor naftenice se produce în punctul de sudură a lanţului lateral sau în cazul substanţelor policiclice lipsite de lanţuri laterale, în locul de sudură al ciclurilor. Oxidarea este în genere întovărăşită de ruptura lanţului polimetilenic. Produsele de oxidare care se formează sunt mai ales acizi, dintre care cei mai mulţi sunt insolubili în eterul de petrol, formând un depozit solid în cursul oxidării. Alături de produsele acide se mai formează şi produse neutre de oxidare, alcătuite din materii răşinoase, bituminoase, carbene şi carbide.

Oxidarea hidrocarburilor naftenice produce şi substanţe gazoase, în care s'au identificat bioxid de carbon, oxid de carbon şi hidrogen. Produsele lichide, obţinute în cursul oxidării, mai conţin şi peroxizi şi acizi cu greutate moleculară mică.

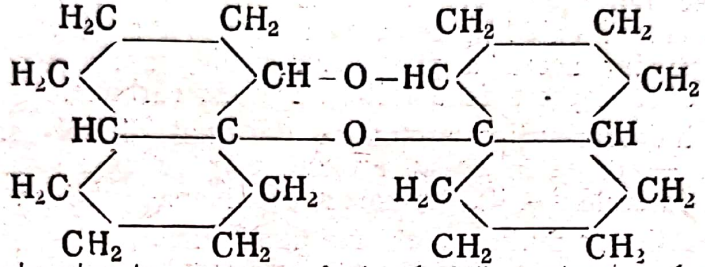
Luând în consideraţie cazul oxidării decahidronaftalenului, Cernojukov şi Krein au ajuns la concluzia că în cursul oxidării hidrocarburilor naftenice, transformarea produselor inferioare de oxidare în produse cu greutate moleculară ridicată, are loc în următoarele două direcţii:

Acizi . . . . Oxiacizi . . . . Acizi asfaltenici
Răşini . . . . Asfaltene . . . . Carbene . . . . Carboide

Scanned with OKEN Scanner

Transformarea oxiacizilor în acizi asfaltenici şi acea a răşinilor în asfaltene, carbene şi carboide trebue să fie considerată ca o reacţie de polimerizare oxidantă.

Transformarea produselor acide în produse neutre, cum ar fi spre exemplu transformarea acizilor asfaltogenici în asfaltene, este legată de existenţa unor temperaturi destul de ridicate care să permită eliminarea uneia sau mai multor grupe COO şi formarea unor substanţe neutre, mai sărace în oxigen. O confirmare a acestui fel de a vedea o găsim în cursul fabricării bitumurilor, când are loc o formare intensă de asfaltene în dauna produselor cu caracter acid. Comparându-se greutatea moleculară şi compoziţia elementară a produselor separate în cursul oxidării decalinei cu caracteristicele produsului reprezentat de formula de mai jos, se constată o concordanţă satisfăcătoare:



Aceasta este structura care a fost admisă pentru produsul de condensare. Atomii de oxigen au fost interpuşi între cele două molecule de decalină, conform ipotezei emisă de către Marcusson asupra constituţiei substanţelor răşinoase. Modul de formare a acestor substanţe şi prin urmare şi structura lor, sunt desigur variabile dela caz la caz.

Toate rezultatele experimentale, de care se dispune în momentul de faţă, duc la concluzia că partea naftenică din uleiurile minerale nu poate prezenta o rezistenţă mulţumitoare la acţiunea oxigenului molecular. Uleiurile cu caracter naftenic pronunţat vor fi deci foarte sensibile la oxidare. Uleiurile acestea au fost desemnate uneori cu numele de uleiuri „suprarafinate".

Tytchinin şi Butkov au luat în consideraţie, în cursul cercetărilor lor asupra oxidării uleiurilor minerale, posibilitatea formării acestor uleiuri „suprarafinate" în cursul unei rafinări mai energice a uleiurilor. Mai târziu, alţi autori au menţionat iarăşi acest fenomen.

Modul de comportare a uleiurilor „suprarafinate" a permis să se ajungă la concluzia că stabilitatea faţă de oxigen a uleiurilor minerale depinde de prezenţa hidrocarburilor aromatice şi a substanţelor răşinoase. Era prin urmare foarte însemnat să se studieze modul cum se comportă la oxidare hidrocarburile aromatice, atât în stare pură cât şi sub formă de amestecuri cu hidrocarburi naftenice sau cu substanţe răşinoase. Numeroase cercetări au fost consacrate studiului oxidării benzenului, a naftalenului şi a derivaţilor lor. In cursul acestor lucrări s'a urmărit mai ales examinarea produselor cu caracter acid, formate în cursul oxidării şi nu a substanţelor formate prin polimerizare. In lucrările lor, Cernojukov şi Krein s'au ocupat şi de aceste din urmă produse de oxidare. De asemenea s'a cercetat şi modul de oxidare a diferitelor hidrocarburi aromatice parţial hidrogenate.

Din cercetări rezultă că hidrocarburile aromatice lipsite de lanţuri laterale prezintă o rezistenţă foarte mare la acţiunea oxigenului. Oxidarea acestor hidrocarburi se produce mai ales în sensul formării unor produse de condensare. Desfacerea ciclurilor aromatice care întovărăşeşte aceste transformări, nu se produce decât într'o slabă măsură

Hidrocarburile aromatice, care conţin lanţurile laterale, prezintă o rezistenţă mult mai slabă la oxidare.

Oxidarea acestor substanţe produce următoarele transformări:

a) O deshidrogenare pusă în evidenţă de către prezenţa hidrogenului şi a unor substanţe nesaturate printre produsele de oxidare.

b) O ruptură a lanţurilor laterale fixate pe nucleul aromatic, ceea ce dă loc la formare de acizi.

c) O oxidare a radicalului care constitue lanţul lateral, care are ca urmare formarea de alcooli, aldehide, cetone sau acizi.

d) Condensarea resturilor aromatice rămase după desprinderea lanţurilor laterale, urmată de formarea de produse răşinoase sau de alte produse de condensare şi de polimerizare.

Mărindu-se numărul, dar mai ales lungimea lanţurilor laterale, se constată că în cursul oxidării, cantitatea produselor de condensare formate devine mai mică, iar aceea a produselor acide, mai mare. Nu se observă însă formarea unui depozit de asfaltene sau de cărbune.

Oxidarea hidrocarburilor aromatice de tipul difenil- sau trifenilmetanului conduce, — ca şi în cazul aromaticelor cu un singur nucleu şi lipsite de lanţuri laterale — la formarea de diverse produse de condensare.

Hidrocarburile aromatice care conţin şi cicluri polimetilenice reacţionează în mod energic cu oxigenul, dând naştere la cantităţi importante de produse acide şi de produse de polimerizare. Oxidarea este întovărăşită de o deshidrogenare a lanţului polimetilenic, de asemenea şi de desagregarea lui. Produsele de oxidare obţinute din hidrocarburile aromatice care conţin şi cicluri polimetilenice se aseamănă foarte mult cu acelea obţinute când se oxidează hidrocarburi naftenice cu greutate moleculară mare şi sunt caracterizate prin formarea unui depozit abundent.

Cernojukov şi Krein au întreprins de asemenea şi studiul oxidării diverselor fracţiuni de hidrocarburi aromatice extrase din diferite fracţiuni de uleiuri din ţiţeiuri diferite. S'a putut constata astfel că, cu cât punctul de fierbere al hidrocarburilor aromatice din orice ţiţeiu este mai ridicat, cu atât tendinţa la oxidare este mai mare.

Hidrocarburile aromatice separate din ţiţeiuri parafinoase, conţinând o cantitate însemnată de substanţe răşinoase, se comportă în cazul oxidării în acelaşi fel ca difenil-, trifenil-metanul şi ca derivaţii de naftalen cu lanţuri laterale scurte. Dacă ţiţeiurile parafinoase din care s'au extras hidrocarburile aromatice nu conţin decât cantităţi foarte mici de substanţe răşinoase, comportarea aromaticelor la oxidare este asemănătoare cu aceea a derivaţilor alchilici ai benzenului sau ai naftalenului, când aceste hidrocarburi conţin lanţuri laterale lungi. In fine, hidrocarburile aromatice separate din ţiţeiurile grele cu bază naftenică reacţionează în timpul oxidării în mod asemănător cu hidrocarburile aromatice care conţin cicluri polimetilenice.

Este foarte interesant de studiat oxidarea amestecurilor de hidrocarburi aromatice şi de naftene. Autorii au putut constata astfel că amestecurile de naftene cu hidrocarburi aromatice extrase din ţiţeiu, când sunt supuse la oxidare, conduc la următoarele rezultate: Prezenţa în amestec a hidrocarburilor aromatice scade tendinţa la oxidare a naftenelor, luând ele înseşi parte la oxidare. Conţinutul amestecurilor în hidrocarburi aromatice scade. Hidrocarburile aromatice ar juca faţă de naftene rolul unor substanţe antioxigene, fiind oxidate ele înseşi, în condiţii în care n'ar reacţiona dacă s'ar afla în stare pură. Naftenele ar juca la rândul lor rolul unor inductori la oxidarea hidrocarburilor aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

Hidrocarburile aromatice cu lanţuri laterale parafinice care se găsesc în mici cantităţi, nu exercită nici o influenţă asupra tendinţei la oxidare a hidrocarburilor naftenice. Când însă concentrarea lor devine mai importantă, hidrocarburile aromatice cu lanţuri laterale împiedică în mod definitiv oxidarea naftenelor. Oxidarea unor asemenea amestecuri are loc în aşa fel încât nu se formează nici un depozit şi în acelaşi timp formarea substanţelor acide şi răşinoase este considerabil scăzută.

Hidrocarburile aromatice care conţin şi cicluri polimetilenice se deosebesc de celelalte hidrocarburi aromatice prin tendinţa lor foarte pronunţată de a împiedeca, chiar în concentraţiuni foarte slabe, oxidarea hidrocarburilor naftenice. In acelaşi timp aciditatea produsului oxidat scade, formându-se însă cantităţi mari de depozite solide. Analizele efectuate au dovedit că natura depozitului depinde de prezenţa ciclurilor polimetilenice care se găsesc în hidrocarbura aromatică.

Când într'o moleculă predomină ciclurile aromatice, atunci în cursul oxidării se formează depozite care sunt alcătuite mai ales din asfaltene şi carbene. Când însă în moleculă predomină ciclurile naftenice, depozitele formate în cursul oxidării sunt constituite mai ales din oxiacizi. Rezultă din aceste constatări că dacă într'un amestec de hidrocarburi aromatice şi naftenice se măreşte concentrarea aromaticelor, amestecul se va oxida în acelaşi mod ca şi hidrocarburile aromatice în stare pură.

Rezultatele tuturor experienţelor care au fost făcute permit să se tragă următoarele concluziuni:

Stabilitatea pe care o prezintă uleiurile minerale faţă de acţiunea oxigenului molecular este determinată în mod esenţial de structura şi de cantitatea hidrocarburilor aromatice care sunt conţinute în acele uleiuri. După structura hidrocarburilor aromatice şi proporţia lor în fracţiunile lubrifiante, se pot obţine uleiuri foarte stabile sau uleiuri puţin stabile. Oxidarea este întotdeauna întovărăşită de formarea unor depozite. Uleiurile stabile sunt obţinute atunci când hidrocarburile aromatice nu sunt formate din mai multe cicluri şi prezintă lanţuri laterale cu caracter parafinic. Uleiurile stabile sunt cauzate de concentrări prea mici în hidrocarburi aromatice sau de prezenţa unor hidrocarburi aromatice parţial hidrogenate.

Cernojukov şi Krein au mai studiat şi influenţa substanţelor răşinoase, fie extrase din ţiţeiu, fie preparate pe cale artificială, asupra oxidării hidrocarburilor naftenice în stare pură sau amestecate cu hidrocarburi aromatice, ajungând la următoarele rezultate:

In acelaşi fel ca şi hidrocarburile aromatice, substanţele care conţin oxigen, şi în primul loc substanţele răşinoase întotdeauna prezente în cantităţi variabile în produse petroliere, exercită o înfluenţă foarte pronunţată asupra stabilităţii uleiurilor minerale. Acţiunea de protecţie pe care o exercită hidrocarburile aromatice asupra tendinţei la oxidare a naftenelor este completată de către o acţiune similară pe care o exercită răşinile. Influenţa răşinilor şi a aromaticelor se completează deci una pe alta.

In cazul când se îndepărtează complet toate răşinile conţinute într'un uleiu, păstrându-se însă totalitatea hidrocarburilor aromatice cu lanţuri laterale parafinice, destinate să protejeze naftenele de o acţiune oxidantă, se obţine un produs care nu dă loc la formare de depozite, dar care prezintă o aciditate ridicată. Prezenţa unei cantităţi de 1···2% substanţe răşinoase nu favorizează de loc formarea de depozite, însă permite să se scadă

Scanned with OKEN Scanner

tendința manifestată de uleiu de a deveni acid. Dacă se adaugă substanțe răşinoase la un amestec de naftene şi de hidrocarburi aromatice, parțiai hidrogenate, se constată o scădere a depozitului format.

Făcând un studiu comparativ al tendinței la oxidare a hidrocarburilor aromatice pure şi a acelora obținute din diversele fracțiuni de uleiuri de proveniențe diferite, cercetând apoi modul de oxidare al amestecurilor acestor hidrocarburi cu hidrocarburile naftenice şi luând în considerare şi datele care caracterizează indicele de viscozitate al hidrocarburilor aromatice şi naftenice, Cernojukov ajunge la concluzia că structura chimică şi concentrarea hidrocarburilor aromatice conținute în uleiuri determină caracteristicele esențiale ale acestor produse şi anume: indicele de viscozitate şi stabilitatea față de agenții oxidanți.

Metodele moderne de rafinare a uleiurilor se bazează pe extracția cu ajutorul solvenților selectivi a hidrocarburilor aromatice policiclice parțial hidrogenate. Când se rafinează cu ajutorul solvenților selectivi materii prime bogate în aromatice, rezultatele obținute nu sunt întotdeauna satisfăcătoare din punct de vedere al calităților şi al cantităților obținute. Autorul crede că trebue găsite metode noi de rafinare care ar permite să se modifice structura hidrocarburilor aromatice pentru a le obține sub o formă care să garanteze cât mai bine valoarea calitativă a uleiului. Uleiurile provenind din țițeiuri naftenice ar trebui rafinate în aşa mod încât hidrocarburile aromatice parțial hidrogenate şi naftenele policiclice să fie supuse la o descompunere întovărăşită de o polimerizare a olefinelor şi de o alchilare a reziduurilor aromatice. In felul acesta s'ar ajunge să se modifice tocmai în sensul dorit structura hidrocarburilor din uleiu. Experiențele întreprinse în această direcție par să confirme acest mod de a vedea.

In urma unei descompuneri întovărăşite de o polimerizare a hidrocarburilor conținute într'o fracțiune grea de țițeiu de Ballakhany, care are caracter naftenic, s'a ajuns să se modifice în modul următor caracterul hidrocarburilor conținute:

	Inainte de rafinare	După rafinare
Hidrocarburi aromatice %	25,8	11,5
Cicluri naft. în prod. lipsit de aromatice %	66,0	32,6
Lanțuri parafinice %	8,2	55,9

Rafinatul obținut este mai stabil, iar indicele de viscozitate a crescut după rafinare, dela — 40 la 80.

Cele mai multe din unsorile consistente sunt preparate din uleiurile rafinate de coloare mai mult sau mai puțin pronunțată, din uleiurile de cilindru, din reziduuri de coloare închisă şi în fine chiar din petrolatum. Tipurile de uleiu variază foarte mult.

In multe cazuri săpunurile se dispersează în uleiurile de tip naftenic, mai bine decât în uleiurile cu caracter parafinic.

Alegerea uleiului este determinată de către întrebuințarea care se va da unsorii şi de caracteristicele produsului final. Astfel o grăsime care urmează să fie folosită la temperaturi joase trebue să conțină un uleiu cu viscozitate mică şi cu punct de congelare scoborît. De asemenea o unsoare care va avea de suportat o întrebuințare îndelungată la temperaturi ridicate trebue să conțină un uleiu cu punct de aprindere ridicat.

Stabilitatea unsorii consistente în raport cu rezistența la oxidare depinde atât de săpun cât și de uleiul mineral. Uleiurile care sunt stabile din acest punct de vedere sau care sunt tratate cu inhibitori împotriva oxidării sunt folosite pentru produsele de calitate superioară.

Aprecierea calităților lubrifiante ale unui uleiu nu se face în mod obișnuit prin studiul compoziției sale chimice. In practică se determină o sumă de caracteristice fizico-chimice, care se compară apoi cu acele obținute în cazul unor uleiuri cu proprietăți cunoscute.

După cum am arătat mai sus, după natura lor se deosebesc trei tipuri de uleiuri: parafinice, naftenice și aromatice. Diferențierea proprietăților lor provine din structura moleculară a hidrocarburilor predominante. Aceste trei tipuri se caracterizează prin datele din tabela următoare:

TABELA V

Caracteristice	Uleiuri parafinice	Uleiuri naftenice	Uleiuri aromatice
Structura predominantă	Lanțuri parafinice ($C_n H_{2n+2}$) (hidr. saturate liniare)	Nuclee naftenice ($C_n H_{2n}$) (hidr. saturate ciclice)	Nuclee aromatice ($C_n H_n$) (hidr. nesaturate)
Conținut în H	13···14%	12,5···13%	12···12,5%
Solubilitatea în solvenți organici (comparativ)	Foarte greu solubile	Greu solubile	Ușor solubile
Densitatea la 20°C	0,860···0,900	0,900···0,930	0,920···0,950
Indice de refracție la 20°C	1,47···1,49	1,49···1,52	1,51···1,53
Punct de anilină	100···130°C	80···100°C	60···85°C
Indice de viscozitate Dean Davis	90···120	30···80	—80···40
Stabilitatea chimică (comparativ)	f. mare	mare	mică

Observațiuni. Hidrocarburile reale din uleiuri sunt combinațiuni complicate. In aceeași moleculă pot exista inele aromatice, inele naftenice și lanțuri de parafină normală sau isoparafină.

Scanned with OKEN Scanner

Uleiurile minerale sunt deci produşi complecşi.

Prin studii şi încercări practice în diferite condiţiuni de lucru s'a dovedit că uleiurile parafinoase au proprietăţi lubrifiante superioare celorlalte două tipuri, datorită faptului că prezintă:

— putere de ungere remarcabilă;

— variaţie mică de viscozitate în funcţie de temperatură: (indice de viscozitate Dean Davis ridicat);

— tendinţă redusă de cocsare (stabilitate termică);

— rezistenţă la fenomenele de oxidare (stabilitate chimică).

Uleiurile parafinoase pot fi întrebuinţate în cele mai exigente scopuri de ungere şi se grupează pe cele mai înalte trepte calitative, mijlociile fiind ocupate de uleiurile naftenice, iar inferioarele de cele aromatice.

După indicele Dean-Davis, specific fiecărui din aceste trei tipuri, uleiurile fabricate în ţara noastră pot fi grupate în următoarele clase de calitate, menţionate în ordinea descrescândă a valorii lor tehnico-comerciale:

— Indice Dean Davis peste 90
— Indice Dean Davis peste 80
— Indice Dean Davis 50···70
— Indice Dean Davis 30···45
— Indice Dean Davis sub 30

Fiecare din aceste clase conţine câte o serie de uleiuri cu viscozităţi variind între 2 şi 26°E/50°C, corespunzătoare diferitelor condiţiuni de ungere.

Celelalte caracteristice fizico-chimice ca: densitate, punct de inflamabilitate, punct de congelare, conţinut de cocs, cenuşă, asfalt tare etc., înregistrează valori variabile în funcţie de tipul şi calitatea uleiului.

In fabricarea unsorilor consistente, alegerea uleiului este dependentă de scopul de ungere pentru care acestea sunt destinate.

La unsorile pentru staufere se întrebuinţează în mod obişnuit uleiuri cu viscozităţi mai mici decât la cele pentru angrenaje şi rulmenţi. Valoarea viscozităţii uleiului în fiecare din aceste cazuri variază în acelaşi sens cu solicitarea la presiune a plinului de uleiu. Pentru toate tipurile de unsoare este valabilă afirmaţia că rezistenţa lor la presiune va fi cu atât mai mare cu cât uleiul conţinut va avea viscozitatea mai ridicată.

Scanned with OKEN Scanner

F) MATERII ANORGANICE

a) *Soda caustică*

Hidroxidul de sodiu NaOH se mai numeşte sodă caustică pentru a-l distinge de soda de rufe $CO_3Na_2 \cdot 10H_2O$ şi de soda calcinată CO_3Na_2 care sunt carbonaţi de sodiu.

Hidroxidul de sodiu se prepară fie prin tratarea unei leşii de carbonat de sodiu cu lapte de var, fie prin electroliza unei soluţii concentrate de sare NaCl în aparate construite în aşa fel ca să se împiedice acţiunea produselor obţinute (NaOH şi Cl) unul asupra celuilalt. Pentru aceasta se întrebuinţează mai multe procedee: fie o catodă de mercur care dă cu sodiul degajat un amalgam, ce este descompus de apă în afara băii electrolitice, fie o diafragmă de asbest şi sulfat de bariu sau de cărbune poros. Această diafragmă separă ionii Na şi Cl, fără a opune o rezistenţă prea mare la trecerea curentului. Leşiile de sodă obţinute se concentrează până la uscare şi se toarnă în forme sau butoaie.

Soda caustică NaOH are densitatea 2; se topeşte la 318,4° şi este volatilă la roşu aprins. Ea este un corp solid, alb, care se comercializează fie în blocuri compacte păstrate în butoaie de fier ermetic închise, fie în solzi care şi ei se închid în ambalaje bine etanşeizate. Soda caustică este foarte greu de manipulat; ea este foarte avidă de apă şi se disolvă în apă cu degajare de căldură, dând o soluţie foarte caustică. Lăsată descoperită în stare solidă, ea absoarbe umiditatea din aer şi se lichefiază. Ea absoarbe de asemenea foarte repede gazul carbonic din aer dând carbonat de sodiu.

Un butoiu de sodă caustică odată deschis este bine să se disolve complet într'un topitor de sodă, iar acesta trebue să fie totdeauna acoperit pentru a evita transformarea sodei caustice în carbonat. Concentraţia leşiei de sodă caustică poate merge până la 50% NaOH în greutate, iar 1 litru de soluţie poate conţine 766 g NaOH; (aceste concentraţii corespunzând unei densităţi de 1,530 şi unui grad Bé de 50). De obiceiu însă concentraţia soluţiei de sodă caustică ce se întrebuinţează la fabricarea unsorilor consistente este de 35···40°Bé. Soda caustică însăşi, aşa cum vine în butoaie de 100, 200 sau 400 kg, este de obiceiu de 90···95% NaOH. Ea conţine în medie la analiză:

NaOH	93 %
CO_3Na_2 + NaCl	2,5 %
SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3	0,5 %
Apă	4 %
	100 %

Scanned with OKEN Scanner

b) *Potasa caustică*

Hidroxidul de potasiu se prepară în acelaşi fel ca cel de sodiu, însă în cantităţi mai mici. Se comercializează tot sub formă topită, în solzi, bastonaşe sau blocuri, închise ermetic în butoaie de fier. La manipulare trebue luate aceleaşi precauţiuni ca pentru soda caustică.

In industria unsorilor consistente, potasa caustică se întrebuinţează foarte rar, numai pentru unsori speciale.

b') *Sărurile de litiu*

In ultimii ani, sărurile de litiu au început să fie utilizate şi pentru fabricarea unsorilor consistente. Hidroxidul de litiu dă cu acizii graşi un săpun care pare să imprime unsorilor preparate cu el caracteristice interesante de aderenţă şi rezistenţă termică. Litiul este cel mai uşor dintre toate metalele, densitatea sa fiind de 0,59; punctul de topire este 186°C. El descompune apa la rece dând hidroxidul de litiu. Acesta şi sărurile de litiu au multă asemănare cu sărurile de magneziu.

c) *Varul*

Varul nestins (oxidul de calciu CaO) provine din calcinarea industrială a pietrei de var care este un carbonat de calciu natural. Acesta este de cele mai multe ori impurificat cu cantităţi variabile de argilă, magnezie, fier. Cu cât piatra de var este mai curată, cu atât şi varul va fi mai valoros. Varul conţinând puţine impurităţi se numeşte var gras; el este alb şi are proprietatea de a se stinge cu apa, cu mare degajare de căldură şi mărire de volum, dând un lapte de var de bună calitate. Varul care conţine multe impurităţi este un var slab cenuşiu, la stingerea căruia nu se degajă prea multă căldură şi care dă cu apa un lapte ce nu leagă îndeajuns.

Varul nestins CaO are coloarea albă, este amorf, are densitatea 3,4, se topeşte la 2572°; se volatilizează în cuptorul electric şi are atunci proprietatea de a cristaliza la solidificare.

Varul este foarte caustic, foarte avid de apă, absorbind-o cu mare degajare de căldură pentru a da hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$. Hidroxidul de calciu se numeşte var stins. Este foarte puţin solubil în apă şi laptele de var lasă să se depună hidroxidul de calciu când este lăsat în repaos. Lichidul limpede care rămâne peste stratul de hidroxid de calciu depus conţine în soluţie (la 15°C) cca 1,303 g hidroxid de Ca la litru.

Scanned with OKEN Scanner

Apa de var este alcalină; ea absoarbe bioxidul de carbon CO_2 din aer dând o pojghiță de carbonat de calciu.

Oxidul de calciu absoarbe de asemenea umiditatea din aer stingându-se cu încetul și căzând în praf. Hidroxidul format absoarbe bioxidul de carbon din aer dând carbonat de calciu. Așa că, dacă se lasă mai multă vreme varul nestins în contact cu aerul, el se fărâmițează și se degradează, dând la stingere un hidroxid impurificat de carbonat.

Varul care se întrebuințează în industria unsorilor consistente trebue să fie de cea mai bună calitate posibilă (98%) pentru a nu da corpuri nedorite (impurități mecanice) în săpunul format cu acizii grași, sau un săpun prea moale. Când nu se dispune de var de bună calitate, trebue să se elimine impuritățile printr'o foarte atentă filtrare.

Laptele de var întrebuințat are de obiceiu 15···20% hidroxid de Ca. Deoarece acesta are tendința de a se depune, el trebue bine agitat înainte de întrebuințare. Pentru a cunoaște exact cantitatea de hidroxid de care se dispune într'un lapte de var, este bine ca să se facă o determinare titrimetrică a hidroxidului de Ca cu acid clorhidric n/2, în prezență de fenolftaleină (până la prima decolorare a fenolftaleinei).

c') *Alți oxizi alcalino-pământoși*

Oxidul de bariu (barita) se fabrică industrial prin calcinarea la temperaturi înalte (cca 1400°C), cu cărbune, a carbonatului sau a sulfatului de Ba. De obiceiu pentru această descompunere se întrebuințează astăzi cuptorul electric cu arc.

Oxidul de Ba este o masă spongioasă de coloare alb-verzuie, cu densitatea 4,3···4,5 și foarte avid de apă.

Barita hidratată, hidroxidul de bariu, se fabrică fie prin hidratarea oxidului de Ba, fie direct prin tratarea cu vapori de apă a BaS, obținută la calcinarea cu cărbune a sulfatului. Rezultă de obiceiu o leșie de 30···32° Bé din care sub 70°C cristalizează hidroxidul de Ba cu 8 molecule de apă. Această apă de cristalizare se poate pierde prin încălzire îndelungată.

In industria unsorilor consistente se întrebuințează hidroxidul de Ba cristalizat cu 8 molecule de apă.

Oxidul de stronțiu (stronțiana) se obține ca și oxidul de Ca și de Ba, tot prin calcinarea minereurilor la temperaturi înalte și se stinge cu apă dând hidroxidul comercial: $Sr(OH)_2 . 8H_2O$.

Scanned with OKEN Scanner

d) *Săruri ale metalelor uşoare*

În industria unsorilor consistente, săpunurile metalelor uşoare, Al şi Mg, se obţin de obiceiu prin o reacţie de dublă descompunere între săpunul de sodiu şi sulfatul metalului respectiv.

Sulfatul de aluminiu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ se prepară industrial prin atacarea bauxitei calcinate şi pulverizate cu de 2 ori cantitatea sa de acid sulfuric de 53°Bé. Reacţia durează 3···4 ore. La sfârşit se adaugă apă, apoi se neutralizează soluţia şi se precipită sărurile de fier; soluţia filtrată se concentrează şi se toarnă în bazine plate unde se lasă să cristalizeze. Când nu se dispune de bauxită, operaţia se face cu caolin sau argile sărace în fier.

Produsul comercial este alb şi conţine 14 sau 18% Al_2O_3. Soluţia întrebuinţată în fabricarea unsorilor conţine de obiceiu 20···35% sulfat de aluminiu.

Sulfatul de magneziu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ se prepară prin tratarea carbonatului de Mg (dolomita) cu acid sulfuric. Cristalele au un gust amar şi se fărâmiţează absorbind umiditatea din aer. Soluţia întrebuinţată în fabricaţia unsorilor consistente este de 20···30% sulfat de magneziu.

e) *Săruri ale metalelor grele*

In fabricarea unsorilor consistente, săpunul de Zn se prepară prin o reacţie de dublă descompunere între săpunul de sodiu şi sulfatul de Zn. Săpunul de plumb se fabrică fie prin o reacţie de dublă descompunere între săpunul de sodiu şi acetatul de plumb, fie, şi mai bine, prin fierberea directă a acizilor graşi cu oxidul de plumb PbO.

Sulfatul de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ se prepară industrial prin oxidarea minereurilor conţinând sulfură de zinc şi disolvarea în apă a masei oxidate. Această soluţie se evaporă la sicitate şi apoi se calcinează pentru a descompune sarea de fier. Produsul calcinat se disolvă în apă, se filtrează ca să se separe de reziduul de oxid de fier, se evaporă leşia de sulfat de zinc şi se lasă să cristalizeze.

Pentru fabricarea unsorilor consistente, se întrebuinţează o soluţie de sulfat de zinc de 40···45%.

Acetatul de plumb neutru se numeşte în comerţ sarea lui Saturn, iar când este bazic se numeşte pirolignită. Din sarea bazică disolvată în apă şi amestecată cu alcool se face apa de plumb.

Pentru fabricarea acetaţilor se tratează oxidul de plumb PbO cu acid acetic.

Oxidul de plumb PbO se fabrică sub două forme: Incălzit doar la 320···330°C şi amestecat energic dă o pudră galbenă în

Scanned with OKEN Scanner

solzi, iar când a fost încălzit la roşu dă un compus identic, însă de coloare roşie. Această pudră roşie are proprietatea de a se disolva în unele uleiuri; în uleiurile sicative ea accelerează sicativitatea; în uleiurile nesicative ea dă un săpun de coloare închisă cu proprietăţi speciale de aderenţă, întrebuinţat la unsorile pentru presiuni foarte mari.

Analiza materialelor de mai sus la recepţia lor în fabrică se face în modul următor:

Soda caustică. Se cântăreşte într'o fiolă, la balanţa analitică, 10 g şi se disolvă într'un balon cu apă distilată, cotat de 500 cm^3. Din această soluţie se iau probe pentru determinarea clorurii de sodiu, sodei caustice şi carbonatului de sodiu.

Determinarea clorurii de sodiu. Intr'un Erlenmayer se ia cu pipeta 50 cm^3 şi se adaugă 8 cm^3 azotat de argint n/10 şi 3···4 cm^3 acid azotic diluat 1/3. Se titrează excesul de azotat de argint cu o soluţie de sulfocianură de potasiu n/10, în prezenţa unei soluţii de alaun de fier şi amoniu ca indicator. Titrarea este terminată când apare o coloare slab brună.

Determinarea NaOH şi Na_2CO_3. 50 cm^3 din soluţia de mai sus se titrează cu acid clorhidric n/2 la rece, în prezenţa fenolftaleinei. Se notează numărul de cm^3 întrebuinţat ($NaOH + {}^1/_2 CO_3Na_2$).

Se pune o picătură de metilorange şi se titrează mai departe cu acid clorhidric n/2 până la virarea colorii din galben în roz. Se notează numărul de cm^3 întrebuinţat pentru carbonatul de sodiu ($^1/_2\ Na_2CO_3$).

Potasa caustică. Se cântăresc exact 10 g, se disolvă într'un balon cotat de 500 cm^3 şi se iau 50 cm^3 într'un balon.. Se titrează cu HCl n/2, cu indicator metilorange, până la roşu portocaliu. Se obţin astfel alcalii totali.

Intr'un balon de 200 cm^3 se pipetează 100 cm^3 din soluţia de mai sus şi se precipită K_2CO_3 cu clorură de bariu în exces. Se aduce la semn şi se agită. Se lasă să se decanteze, se filtrează 100 cm^3 într'un Erlenmayer, se adaugă fenolftaleină şi se titrează potasa caustică cu acid clorhidric n/2. Prin diferenţa între alcalinitatea totală şi alcalinitatea datorită potasei caustice se calculează carbonatul de potasiu.

Pentru determinarea metalelor uşoare ca şi a celor grele în sărurile din comerţ se întrebuinţează metodele obişnuite ale chimiei analitice cantitative.

f) *Fileri* (grafit, oxid de zinc, caolin, talc, etc.)

In practica ungerii se cunosc câteva corpuri solide sub formă fin divizată (pulbere)', care au fost considerate fie ca ameliorând calităţile antifricţionale ale unei unsori consistente căreia i se adăugau, fie ca fiind ele înseşi materiale antifricţionale: grafit, oxid de zinc, talc, caolin, mică.

După ultimele cercetări, dintre toate acestea, singur grafitul are proprietatea de a adera la suprafeţele metalice şi de a forma un film de ungere; celelalte n'au altă acţiune decât de a separa suprafeţele metalice, de a le izola şi eventual de a înlocui coeficientul mare de frecare al metalului cu un coeficient mai mic, propriu oxidului sau sării (cazul oxidului de Zn).

Scanned with OKEN Scanner

Grafitul. Grafitul, prin însăşi structura sa lamelară, îndreptăţeşte afirmaţia că este un material de uns. Diagramele Roentgen arată structura sa specifică de unde se poate deduce că structura lamelară se păstrează până la aşezarea atomilor, ei formând hexagoane regulate. Lungimea celui mai mic cristal ar fi teoretic 2,46 angstroemi ($1\ \mathring{A} = 10^{-8}$ cm), pe când distanţa până la lamela cristalină vecină ar fi de 6,79 $\mathring{A}$. Această structură explică diviziunea fină a grafitului de-a-lungul acestor foiţe cristaline şi prin această fineţe, capacitatea sa de a se dispersa coloidal.

Fin divizat, el aderă perfect pe suprafeţele metalice, umple toate golurile şi porii metalului şi formează şi un film foarte fin şi totuşi multimolecular de lamele extrem de fine. Acest film se numeşte „f i l m g r a f o i d" şi nu este decât foarte greu vizibil chiar cu mijloace puternice de mărire. Această formare a filmului corespunde unui efect de orientare; s'a vorbit chiar în această privinţă de un „aliaj de suprafaţă". Această orientare se exercită însă numai asupra particulelor foarte fine, forţele de atracţie ale suprafeţelor metalice având efect doar la mică distanţă, deoarece ele provin din sarcinile electrice libere ale electronilor şi protonilor din atomii situaţi la suprafaţa metalului. Se presupune că atunci când între două suprafeţe metalice în mişcare avem un film de uleiu grafitat, grafitul este atras spre suprafeţele metalice, oarecum „filtrat" din uleiu cu încetul şi se ajunge, mai ales la ungerea limită, la pătrunderea lui în toate golurile suprafeţelor formând un fel de nouă suprafaţă. Iată câteva cifre pentru coeficientul de frecare μ în cazul frecării uscate, cu şi fără grafit:

Oţel/metal Babbit	$\mu = 0{,}515$
Oţel/metal Babbit grafitat	0,140
Oţel/oţel	0,365
Oţel/oţel grafitat	0,157
Oţel perfect polizat/oţel perfect polizat	0,185
Oţel perfect polizat/oţel grafitat	0,123

Pe de altă parte s'a mai stabilit prin altă metodă:

Oţel perfect polizat/oţel perfect polizat	$\mu = 0{,}128$
Grafit polizat/grafit polizat	0,078

Scanned with OKEN Scanner

Prin pătrunderea particulelor de grafit în toate neregularitățile suprafeței metalice se capătă o nouă suprafață care se apropie de suprafața ideală.

Deci nu va putea fi socotit ca material de uns decât grafitul foarte fin.

Grafitul natural provenind din mină conține încă multe impurități (silice și argilă); ele se îndepărtează prin tratări chimice cu un amestec de acid fluorhidric și acid sulfuric.

Măcinarea grafitului chiar cu mijloacele cele mai bune, nu dă un material destul de fin decât doar pentru unsorile consistente; de aceea el se aduce la starea de diviziune coloidală prin diverse tratări cu substanțe corozive care îl desfac în foițe și prin amestecul cu substanțe speciale, „peptizanți" sau „coloizi de protecție, care îl țin în dispersie fină în medii fluide ca uleiu, apă. glicerină.

Se mai prepară de asemenea grafit foarte fin prin încălzirea la temperaturi înalte în cuptor electric a cocsului de petrol. Fie natural, fie artificial, grafitul poate ajunge la un grad de dispersiune de 0,0002 ··· 0,0005 mm mărime a particulelor. Practic se admite, dacă grafitul conține în majoritate astfel de particule, ca celelalte să aibă până la 0,005 mm.

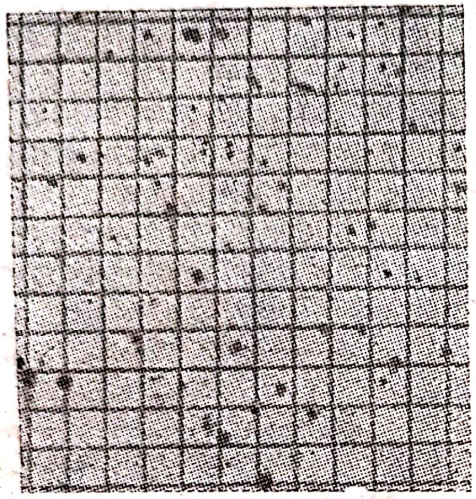
Există în comerț preparate gata făcute de uleiuri cu grafit coloidal (în general ele conțin cca 10% grafit): „Kollag", „Oildag", care se pot adăuga unui uleiu mineral sau unei unsori consistente în cantitate de 0,1···1%, în unele cazuri chiar 2···3% (grafit fulgi 2···10%). Totuși se cer uneori și unsori consistente cu procente foarte mari de grafit coloidal sau grafit fulgi, de exemplu: pentru mașini grele în industria metalurgică, o unsoare de calciu grafitată cu până la 47% grafit fulgi. Există de asemenea dispersiuni de grafit cu apă (Aquadag) care se întrebuințează ca lubrifianți acolo unde nu se pot folosi uleiuri.

In fotografiile alăturate, fig. 24, care sunt făcute la o mărime de 250 ori, se vede un preparat cu grafit coloidal în care părțile fine nu se pot observa decât prin mișcarea lor browniană sub formă de codițe, iar părțile cele mai fine nici nu apar măcar în câmpul vizibil la microscop. Pentru a ne da seama de diferențe, avem alături grafitul fulgi, floarea de sulf în cea mai fină diviziune și talc.

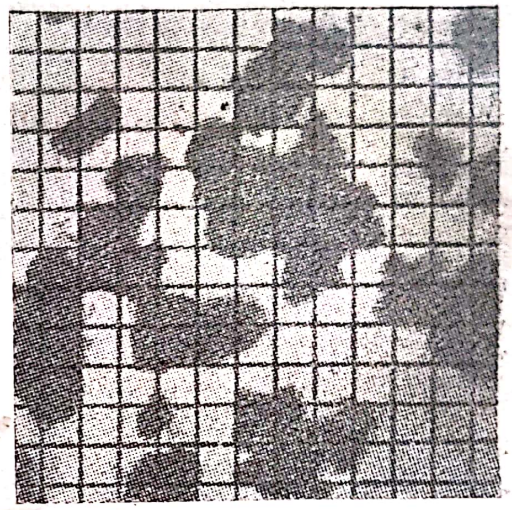
Analiza. Pentru determinarea calității unui grafit, se fac mai multe determinări, care împreună dau caracteristicile materialului.

Gradul de coloiditate, adică de finețe a particulelor, se determină prin trei metode:

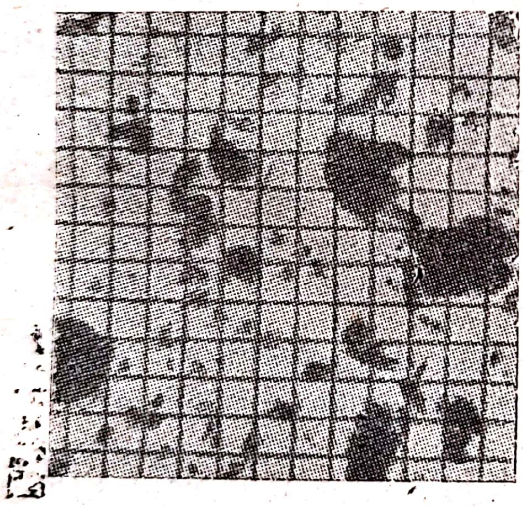
1. Determinări de sedimentare prin observarea dispersiilor de grafit în diverşi solvenţi. Ca solvenţi pentru dispersiunile de grafit în ulei (Oildag) se ia benzină, benzen, petrol, uleiuri minerale rafinate de diverse viscozităţi. Pentru dispersiunile de grafit în apă (Aquadag) se întrebuinţează apa, glicerina, soluţii de săpun şi emulsii. Determinarea se face lăsând proba disolvată să se aşeze şi luând la anumite intervale de timp,



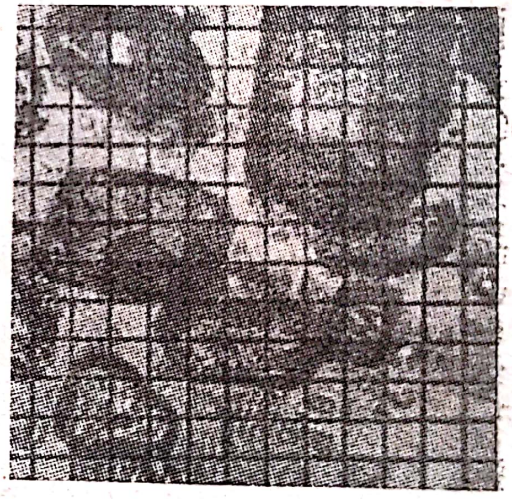
Grafit coloidal



Floare de sulf



Grafit fulgi



Talc

Fig. 24

cu pipeta, probe din diversele straturi. La aceste probe se determină grafitul gravimetric. Trebue remarcat însă că nu vom putea determina în general decât conţinutul în particule mari. Cele fine, având o greutate aproape nulă şi rămânând în suspensie, pot forma totuşi în acest caz majoritatea. O accelerare a timpului de sedimentare se poate obţine prin centrifugare. Trebue bine stabilit timpul şi vitesa de centrifugare. Şi la această metodă particulele mici nu cad din dispersiune, chiar după ore de centrifugare.

Scanned with OKEN Scanner

2. Determinarea gradului de filtrare se face tot în soluție ca la 1, filtrând o cantitate anumită de soluție printr'o serie de hârtii de filtru cu mărimea porilor cunoscută. Şi aici particulele fine şi care prezintă cea mai mare importanță, nu vor putea fi determinate. O completare a determinării ar fi filtrarea printr'un anumit număr de fire de fitil şi observarea grupului de fire după filtrare. S'a observat că emulsiile şi dispersiile se strică în aceste condițiuni şi au tendința de a flocula, cu atât mai uşor cu cât particulele sunt mai mari.

3. Determinarea la microscop: la microscopul obişnuit nu se pot observa decât particulele mai mari de 0,3 μ, această cifră fiind limita vizibilității (cca ½ din lungimea de undă a luminii galbene) în câmpul luminat. In câmpul întunecat al ultramicroscopului, care pentru preparate uleioase pare albastru mat, se mai văd ca puncte luminoase şi „ultramicronii", însă dimensiunile lor nu se pot determina. La dispersiunile de grafit coloidal se va pune preț pe numărul cât mai mare de submicroni, adică pe conținutul cât mai mare de particule fine şi cât mai mic de microni, mai ales de particule peste 5 μ.

Determinările se fac întrebuințând soluții cu acelaşi conținut de grafit şi lucrând cu dispersiunile de 0,1% şi cu măriri de 250···600. Particulele se numără cu ajutorul unei rețele micrometrice introdusă în ocular.

La fiecare preparat se fac mai multe determinări şi se ia media. Intâi se numără în câmpul întunecat al ultramicroscopului micronii şi submicronii împreună, apoi în câmpul luminat al microscopului, micronii. Diferența aritmetică dă numărul de submicroni la cantitatea întrebuințată. Este bine de asemenea să se observe câmpul luminat al microscopului la mai multe măriri; astfel ne putem da seama de eventuale conglomerate care sunt de evitat într'o dispersie bună, omogenă. In dispersiile de grafit cu 1 mg grafit la cm^3 uleiu se pot număra la microscop miliarde de particule de grafit într'un singur cm^3.

Incă un factor important pentru calitatea grafitului este conținutul în cenuşă. Aceasta se determină în mod obişnuit. Dacă cenuşa conține particule tari, corozive, conținutul de cenuşă nu poate fi decât foarte mic pentru a se putea admite grafitul. Când însă cenuşa conține corpuri moi necorozive, se admite şi un procent mai mare de cenuşă.

Oxidul de zinc. Un oxid de zinc de bună calitate trebue să fie foarte voluminos, adică să aibă particule cât mai mici şi mai uşoare. El trebue de asemenea să nu conțină compuşi de plumb care îi dau cu timpul o coloare cenuşie, murdară.

Oxidul de zinc se prepară:

1. Prin arderea metalului în nişte retorte de formă specială, la roşu alb, într'un curent de aer care antrenează oxidul format.

2. Prin calcinarea în cuptoare a minereului de zinc, denumit calamină, şi recuperarea oxidului de zinc la fel ca la 1.

3. Prin precipitare, plecând dela clorura de zinc şi tratând-o cu un curent de bioxid de carbon, în prezența magneziei sau a carbonatului de magneziu. Carbonatul de zinc obținut se precipită cu sodă caustică.

Scanned with OKEN Scanner

Oxidul de zinc este încă şi astăzi foarte mult discutat în privinţa acţiunii sale în domeniul frecării. Unii autori i-au atribuit calităţi de onctuozitate, totuşi, cei mai mulţi specialişti contestă oxidului de zinc această proprietate şi îl consideră ca simplu material de umplutură în unsorile consistente. Intr'o probă se determină ZnO prin precipitare sub forma de fosfat zinco-amoniacal după metodele obişnuite în chimia analitică cantitativă.

Caolinul. Caolinul se întrebuinţează ca material de umplutură la unsorile deschise de căruţe. Puterea sa de ungere nu este demonstrată. In orice caz este socotit ca filler. Nu se întrebuinţează niciodată la unsori de calitate mai bună.

Caolinul este un silicat de aluminiu, cu un mic conţinut în metale alcaline şi fier.

Talcul. Talcul este o pudră fină, onctuoasă la pipăit. Puterea sa de ungere în cazul suprafeţelor metalice nu este demonstrată.

Talcul este un silicat de magneziu hidratat. El se întrebuinţează destul de rar ca material de umplutură (filler).

Materialele de umplutură nu servesc la ungere, decât doar dacă ne gândim la efectul de separare al suprafeţelor metalice cu un strat mai mobil. Ele servesc însă la mărirea consistenţei filmului de unsoare. Atunci când este necesar pentru consistenţă, se mai adaugă uneori anumitor unsori speciale şi fibre animale şi chiar mică, pentru a forma o textură rezistentă şi compactă.

G. METODE DE ANALIZE

Materiile grase sunt caracterizate printr'o serie de însuşiri fizice şi chimice, la care corespund determinări de ordin fizic şi chimic. Toate aceste constante ale unei materii grase formează buletinul de analiză al acelei materii. Orice materie primă care intră într'o fabrică, trebue să fie însoţită de un buletin de analiză în care sunt date caracteristicele materiei prime, provenind dela fabrica producătoare. Fabrica primitoare la rândul ei, trebue să controleze buletinul de analiză şi să refacă analizele prevăzute în acest buletin.

Calitativ materiile grase pot fi caracterizate printr'o serie de caracteristice organoleptice, determinări fizice şi chimice.

Scanned with OKEN Scanner

1. Caracteristice organoleptice

Caracterele organoleptice ale uleiurilor și grăsimilor, adică starea fizică, consistența, coloarea, mirosul și gustul, se apreciază în următoarele feluri:

Starea fizică sau consistența, lichidă, semi-lichidă, vâscoasă, solidă, sunt caracteristice fizice ce se pot trece într'un buletin de analiză, după ce mai întâiu uleiul sau grăsimea a fost observată la temperatura de 15°.

După starea fizică ce o are la temperatura obișnuită, se recunoaște ușor dacă proba analitică aparține clasei uleiurilor sau a grăsimilor.

Coloarea se apreciază prin observarea probei, cu scopul de a se ști dacă are coloraţia normală. Dacă proba este lichidă la temperatura obișnuită, ea se pune într'o eprubetă de sticlă incoloră de 15 mm diametru, până la o înălțime de 20 cm și se face observarea cu ochiul liber.

Grăsimile solide la temperatură obișnuită, pentru a fi observate, trebue mai întâiu topite la 50° și menținute la această temperatură în tot timpul observării.

Când se constată o coloraţie brună, aceasta se datorește prezenței săpunului de fier, rezultat din acțiunea acizilor grași liberi asupra vaselor de fier în care se transportă, cât și impurităților organice. Odată cu coloarea este de recomandat a se observa și starea de limpezime.

Mirosul se apreciază bine dacă se freacă între palme 1···2 picături de uleiu, sau încălzesc ușor într'un vas de sticlă conic.

Cei familiarizați în această direcție pot deosebi cu ușurință mirosurile caracteristice ale diferitelor uleiuri sau grăsimi. Prin miros se pot distinge uleiurile de pește sau de alte animale marine de uleiurile vegetale, grăsimea animală de cea vegetală. Printr'o rafinare bună se poate obține desodorarea completă sau parțială a substanțelor grase. Tot prin miros se recunoaște dacă un uleiu sau o grăsime este râncezită sau dacă este bine conservată.

Gustul este caracterul organoleptic specific în examinarea uleiurilor de măsline și a altor uleiuri sau grăsimi comestibile, în scopul de a li se aprecia puritatea și gradul lor de conservare. Gustul se apreciază de persoane cu o practică mai mult sau mai puțin îndelungată.

Scanned with OKEN Scanner

2. Comportarea față de solvenți

Uleiurile și grăsimile au următorii solvenți comuni: eterul sulfuric, benzenul, sulfura și tetraclorura de carbon, eterul de petrol și alte benzine ușoare, cloroformul, etc. Ele sunt numai parțial solubile în alcool etilic absolut și insolubile în alcool concentrat. Solubilitatea substanțelor grase în alcool concentrat se mărește cu proporția de acizi grași liberi, aceștia fiind solubili în alcool concentrat.

Uleiul de ricin, făcând excepție, nu se disolvă în eter de petrol, dar se disolvă la temperatură obișnuită în de 4 ori cantitatea de alcool concentrat și în orice proporție în alcool absolut.

Proba de solubilitate în alcool concentrat servește la identificarea uleiului de ricin și a acizilor grași în genere, iar proba de solubilitate în unul din solvenții comuni servește la constatarea dacă o substanță grasă este pură sau amestecată cu alte substanțe insolubile în acel solvent comun.

Uleiurile și grăsimile pure au constante fizice caracteristice. Pentru a se asigura exactitatea și spre a se înlătura variațiunile, constantele se vor efectua asupra uleiurilor sau grăsimilor purificate, adică în prealabil liberate de apă, materii mucilaginoase, acizi grași liberi, acizi minerali, alcalii, etc. In cazul când determinările se fac asupra produselor impure, se va face mențiune în buletinul de analiză. Determinarea constantelor fizice și chimice se efectuează după metodele indicate mai jos.

3. Determinări fizice

a) *Greutatea specifică sau densitatea*

Prin densitatea unui corp se înțelege raportul dintre greutatea corpului și aceea a unui volum egal de apă distilată la 4° sau 15°; acest raport arată de câte ori un corp este mai greu sau mai ușor decât un volum egal de apă.

Determinarea densității lichidelor ca și a grăsimilor solide, fuzibile la temperaturi convenabile, se face cu balanța Mohr-Westphal și cu areometrul. Cu balanța Mohr-Westphal determinarea se poate face destul de precis și rapid, însă numai pentru lichide, și aceasta cu condiția ca lichidele să nu fie prea vâscoase.

Balanța Mohr-Westphal, denumită pe scurt hidrostatică, se compune dintr'un stativ, care se așază vertical și se poate lungi după necesitate. La acest stativ se adaptează o pârghie de balanță care, prin intermediul unui cuțit de cântare, se reazemă

Scanned with OKEN Scanner

pe placa metalică a stativului şi poate oscila. Braţul din dreapta pârghiei, dela punctul de reazim până la extremitate, este împărţit în zece părţi egale şi este prevăzut cu crestături în dreptul fiecărei diviziuni, iar braţul din stânga este prevăzut cu un vârf ascuţit care se mişcă în faţa unui alt vârf ascuţit sau unui arc de cerc gradat, pe care se poate observa starea de echilibru a pârghiei. La capătul gradat al pârghiei se poate atârna, cu ajutorul unui fir de platină, un corp de sticlă prevăzut cu termometru. Pe lângă balanţă se află 4 călăreţi (greutăţi) a căror greutate merge descrescând din 10 în 10.

Principiul pe care se bazează luarea greutăţii specifice cu această balanţă este acela al lui Arhimede, şi anume: orice corp introdus într'un lichid este împins de jos în sus cu o forţă egală cu greutatea volumului de lichid aparent dislocuit. Dacă se introduce corpul de sticlă în apă distilată la temperatura de 15° sau 4°, prin adăugare de greutăţi la pârghia balanţei, se va afla greutatea unui volum de apă egal cu acela al corpului de sticlă. Se introduce corpul de sticlă într'un lichid a cărui greutate specifică trebue aflat, şi printr'o nouă stabilire de echilibru se obţine greutatea unui volum de lichid egal cu cel al apei la aceeaşi temperatură. Făcând raportul se obţine densitatea. Ne putem dispensa de calcul. deoarece greutatea volumului de apă distilată dislocuită de corpul de sticlă, este luată drept unitate, iar celelalte greutăţi reprezintă fiecare a zecea parte din cea precedentă.

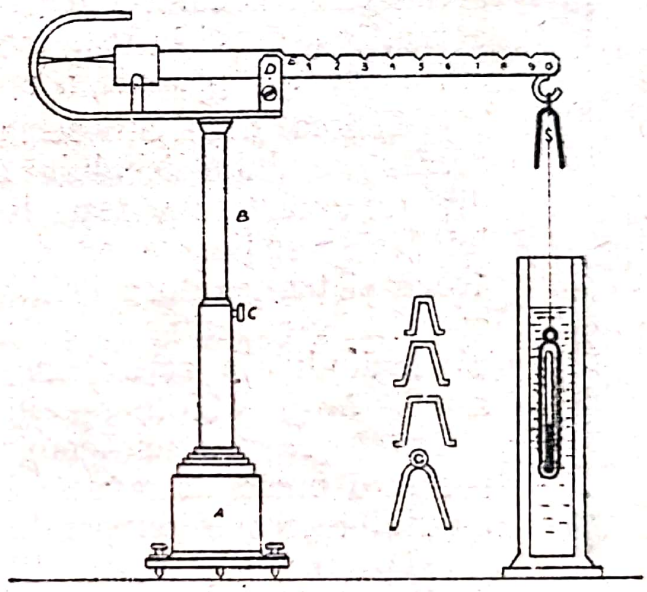


Fig. 25

Greutatea specifică a lichidelor se determină mai uşor cu areometrul; acesta se întrebuinţează foarte mult în practică. Areometrul este un tub de sticlă cu sau fără termometru şi care este astfel construit ca să se poată folosi pentru lichide mai uşoare şi mai grele decât apa.

Când aparatul este prevăzut cu termometru, poartă denumirea de termoareometru.

Scanned with OKEN Scanner

Principiul pe care se bazează construcția areometrului este tot acela al lui Arhimede.

Se cunosc mai multe feluri de areometre, și anume: areometre raționale sau centesimale și areometre empirice sau convenționale; printre cele din urmă se numără areometrul Beaumé.

Fig. 26

Aceste areometre sunt construite pentru lichide mai grele decât apa ca și pentru lichide mai ușoare decât apa. Pentru determinarea densității se folosește un cilindru de sticlă în care se toarnă lichidul ce urmează să fie încercat. Se introduce areometrul de gradație potrivită astfel ca să rămână suspendat în lichid, se lasă să stea câtva timp ca să ia temperatura lichidului și apoi se face citirea pe tija gradată a aparatului.

Citirea densității se face dacă se aduce ochiul în dreptul nivelului lichidului ceva mai jos și se citește acea diviziune care se găsește la întretăierea planului lichidului, fără a se ține seama de menisc. In același timp se notează și temperatura lichidului, dacă este necesar se fac corecturile cuvenite în legătură cu coeficientul de dilatare al lichidului la acea temperatură. Corecturile se aplică numai la greutățile specifice determinate cu areometre raționale; pentru cele empirice, citirea se va face la temperatura prescrisă, aducând lichidul de examinat mai dinainte la această temperatură.

Determinarea densității trebue făcută la temperatura de 15°. Dat fiind că această temperatură nu poate fi menținută mult timp sau lichidul nu poate fi adus la această temperatură, cu deosebire în anotimpurile prea calde sau prea reci, și în deosebi atunci când avem lichide mai vâscoase, se poate face densitatea la altă temperatură folosind factorul de corecție 0,0007 (coeficientul de dilatare al materiei grase) pentru fiecare grad de temperatură diferență în plus sau în minus, după cum urmează:

Când temperatura este mai mică de 15° lichidul devine mai dens și densitatea citită fiind mai mare, urmează să se scadă; iar când temperatura va fi mai mare ca 15°, lichidul devine mai subțire și densitatea citită fiind inferioară, corectura urmează să se adauge la densitatea citită. De exemplu: dacă densitatea a fost determinată la 12° și urmează să se exprime la 15°, vom avea:

$$d.\ 15° = d.\ 12° - (15° - 12°) \cdot 0{,}0007 = d.\ 12° - 0{,}0021.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă greutatea specifică a fost determinată la 18° și urmează a fi exprimată la 15°, vom avea:

$$d.\ 15° = d.\ 18° + (18° - 15°) \cdot 0{,}0007 = d.\ 18° + 0{,}0021.$$

La grăsimi și uleiuri, pentru determinări mai precise se utilizează picnometrul.

Picnometrul este un vas de sticlă prevăzut cu un termometru și cu un tub lateral capilar. El are un capac șlefuit. Capilarul poate avea un semn până la care să fie adus lichidul în timpul determinării.

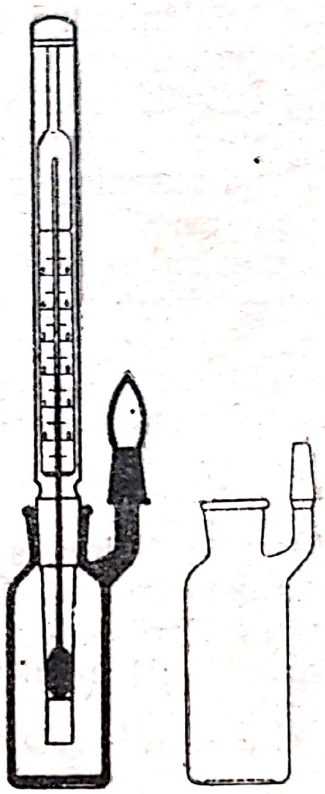


Fig. 27

Umplerea picnometrului se face până la partea de sus a gâtului șlefuit, sau până la semn. Produsele solide sunt în prealabil topite, apoi introduse în picnometru.

Pentru determinarea densității, se stabilește mai întâiu greutatea picnometrului gol, curățat și spălat în prealabil. Cântărirea se face la balanța analitică.

Se umple apoi picnometrul cu apă distilată, fiartă și răcită, și se cântărește din nou. Se determină greutatea apei scăzându-se greutatea picnometrului gol din greutatea picnometrului cu apă. Cântăririle se fac la temperatura de 20°.

Pentru determinarea volumului picnometrului se împarte greutatea apei prin greutatea specifică a apei la 20° (0,998230). Se usucă din nou picnometrul, se umple cu uleiul de cercetat, care trebue să fie complet limpede, și se cântărește.

Se determină greutatea uleiului. Greutatea specifică a uleiului sau grăsimii la 20° se află împărțind greutatea uleiului la 20° prin volumul picnometrului la 20°.

Dacă determinarea a fost făcută la o temperatură diferită de 20°, se face corecția așa cum s'a arătat la areometru.

b) *Punctul de topire*

Grăsimile fiind constituite dintr'un amestec de gliceride cu puncte de topire diferite, nu se poate vorbi de un adevărat punct de topire. Totuși practica comercială și industrială cere această determinare, ceea ce face ca ea să fie efectuată și acceptată ca o metodă convențională. Datorită lipsei de omogeneitate a grăsimilor,

între punctul de înmuiere şi cel de topire este un interval de temperatură şi cum punctul de topire trebue să însemne faza în care grăsimea devine complet lichidă, exprimarea se va face în două etape, adică se dă începutul şi sfârşitul topirii.

Determinarea se face după metoda „Wizöff" care dă posibilitatea să se determine începutul şi sfârşitul topirii.

Se introduc circa 15 cm³ grăsime topită într'o eprubetă de 20 mm diametru şi 180 mm înălţime şi se lasă să se congeleze în ghiaţă, după ce mai întâiu s'a introdus un termometru în aşa fel ca rezervorul termometrului să fie situat în centrul lichidului. După congelare se lasă grăsimea în repaos un timp mai îndelungat, până la 24 de ore. Eprubeta cu grăsimea congelată şi cu termometrul fixat se introduce într'un pahar cu glicerină, fixând-o cu o clemă. Se începe încălzirea paharului, regulând flacăra în aşa fel ca temperatura să crească cu un grad pe minut, iar diferenţa de temperatură între indicaţiunile termometrului din eprubetă şi ale celui din pahar să nu fie mai mare ca 0,3°. După un anumit punct de încălzire se încearcă cu termometrul respectiv dacă grăsimea s'a înmuiat şi se notează temperatura de înmuiere; încălzirea se continuă în acelaşi ritm amestecându-se cu termometrul până când lichidul devine limpede şi atunci se notează iarăşi temperatura. Rezultatul se notează indicându-se punctul de înmuiere şi punctul de topire şi menţionându-se şi metoda.

c) *Punctul de congelare*

Punctul de congelare al grăsimilor sau al acizilor graşi înseamnează temperatura la care produsul examinat se transformă într'o masă solidă, menţinându-se câtva timp în aceeaşi stare. Determinarea punctului de congelare se face în unele laboratoare după metoda Shukoff:

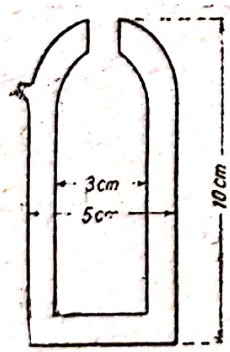


Fig. 28

Aparatul se compune dintr'un vas dublu cu vid în manta, la care se adaptează prin intermediul unui dop de plută bine fixat un termometru gradat în zecimi de grade dela 30—70°. Grăsimea uscată şi filtrată se introduce în aparat până la marca însemnată cu o linie groasă, adică până acolo unde cilindrul vasului interior trebue să fie aproape plin. Se poate însă umple vasul şi mai puţin, cu condiţia ca rezervorul termometrului să fie în mijlocul grăsimii. Capacitatea vasului interior variază între 10···15 cm³ şi trebue ştiut că mărimea aparatului nu influenţează asupra rezultatului.

Scanned with OKEN Scanner

Odată aparatul umplut, se fixează termometrul astfel ca prin răsturnare, grăsimea să nu curgă afară şi se lasă să se răcească până la o temperatură cam cu 5 grade superioară punctului de congelare probabil. După ce s'a atins temperatura indicată, substanţa fiind încă perfect lichidă, se începe o agitare uşoară, repetată din 30 în 30 secunde, până când se formează o turbureală apreciabilă. Indată ce s'a atins acest punct, aparatul se lasă în repaos şi se urmăreşte mersul temperaturii.

La un moment dat, temperatura care la început era în scădere, începe să crească. Se urmăreşte această creştere până când încetează şi tinde să scadă din nou. Se notează temperatura cea mai înaltă, din momentul când reîncepe coborîrea, şi aceasta reprezintă punctul de congelare.

In mod sumar, dar mai puţin precis, punctul de congelare se poate efectua rapid cu ajutorul unei eprubete în care se fixează un termometru; eprubeta se introduce în ghiaţă şi se răstoarnă încet din timp în timp până când lichidul nu mai tinde să curgă. Se citeşte temperatura din acest moment (care se consideră punct de congelare aproximativ).

d) *Titlul*

Titlul sau punctul de congelare al acizilor graşi este temperatura la care se congelează acizii graşi totali, insolubili în apă şi separaţi.

50···100 grame grăsime se amestecă bine într'o capsulă de porţelan cu 40···50 cm^3 soluţie apoasă de KOH 50% şi 25 cm^3 alcool metilic. Se încălzeşte pe flacără potrivită, amestecând timp de o oră. Săpunul rezultat din saponificare se descompune cu acizi minerali, după ce mai întâi, s'a îndepărtat alcoolul.

Descompunerea se poate face disolvând săpunul în apă distilată, tratându-l cu acid clorhidric în exces (cu metilorange ca indicator) şi fierbând până când acizii graşi se separă la suprafaţă.

Stratul apos dela partea inferioară se separă cu o pipetă de sticlă, se repetă fierberea cu apă distilată până când acizii graşi sunt eliberaţi de acidul mineral. Din acizii graşi obţinuţi se scoate apa prin tratare cu sulfat de sodiu anhidru, se filtrează şi se introduc în aparatul de determinare a punctului de congelare.

Determinarea se face ca la metoda indicată pentru punctul de congelare, iar rezultatul obţinut se exprimă ca titlul grăsimii, care nu este altceva decât punctul de congelare al acizilor graşi totali insolubili în apă.

e) *Punctul de picurare şi de curgere*

Punctul de picurare şi de curgere este temperatura la care o grăsime se înmoaie până când începe să picure, respectiv să

Scanned with OKEN Scanner

curgă. Determinarea punctului de picurare se efectuează cu ajutorul termometrului capsular (fig. 29).

Operaţiunea se execută astfel:

In capsula de sticlă, ce se poate fixa la partea inferioară a termometrului peste rezervorul de mercur, se introduce grăsimea de analizat şi se fixează prin presare în partea de jos a termo-

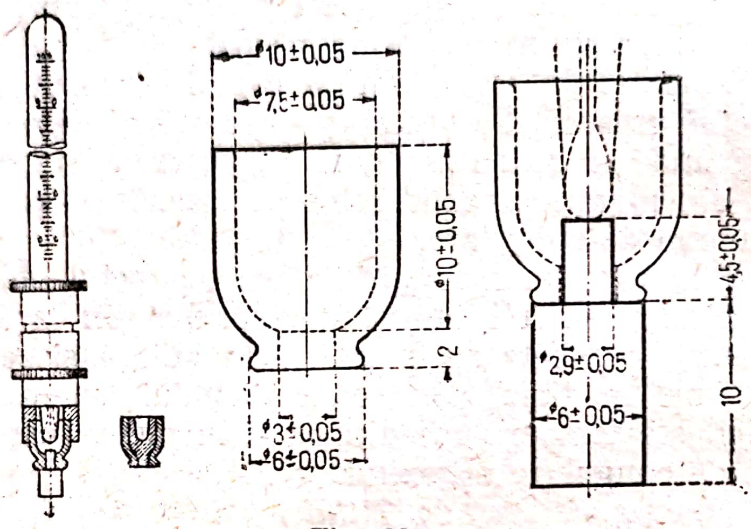


Fig. 29.

metrului. Excesul de grăsime se curăţă bine. Termometrul astfel preparat se introduce într'o eprubetă de 4 cm Ø fixându-l perfect în poziţie verticală prin intermediul unui dop de plută. Eprubeta se introduce într'un pahar Berzelius umplut cam $^2/_3$ cu apă sau glicerină şi se încălzeşte cu o flacără de gaz în aşa fel ca temperatura să crească cu un grad pe minut.

Temperatura la care grăsimea iese din capsulă în mod vizibil, se numeşte punct de curgere, iar aceea la care grăsimea cade sub formă de picătură se numeşte punct de picurare. Notarea temperaturii se face atunci când a căzut prima picătură.

f) *Punctul de aprindere*

Punctul de aprindere este temperatura la care un uleiu încălzit emite atâţia vapori ca în contact cu aerul atmosferic acesta să se încarce cu vapori până la limita inferioară a inflamabilităţii şi să se aprindă la suprafaţă cu o flacără trecătoare, sub forma unor mici explozii.

Pentru determinare, se utilizează aparatul Marcusson. Acest aparat se compune dintr'o baie de nisip, un tripied pentru susţinerea băii, un creuzet de porţelan cu două semne de umplere colorate în roşu sau negru, un aprinzător şi un termometru dela 40···200 grade, pentru uleiuri uşoare, şi altul de 180···400 grade pentru uleiuri grele (fig. 30).

Creuzetul se așază în interiorul băii, pe un inel, astfel ca fundul să stea pe un strat de nisip de cel puțin 2 cm. Rezervorul de mercur al termometrului trebue să fie complet acoperit cu

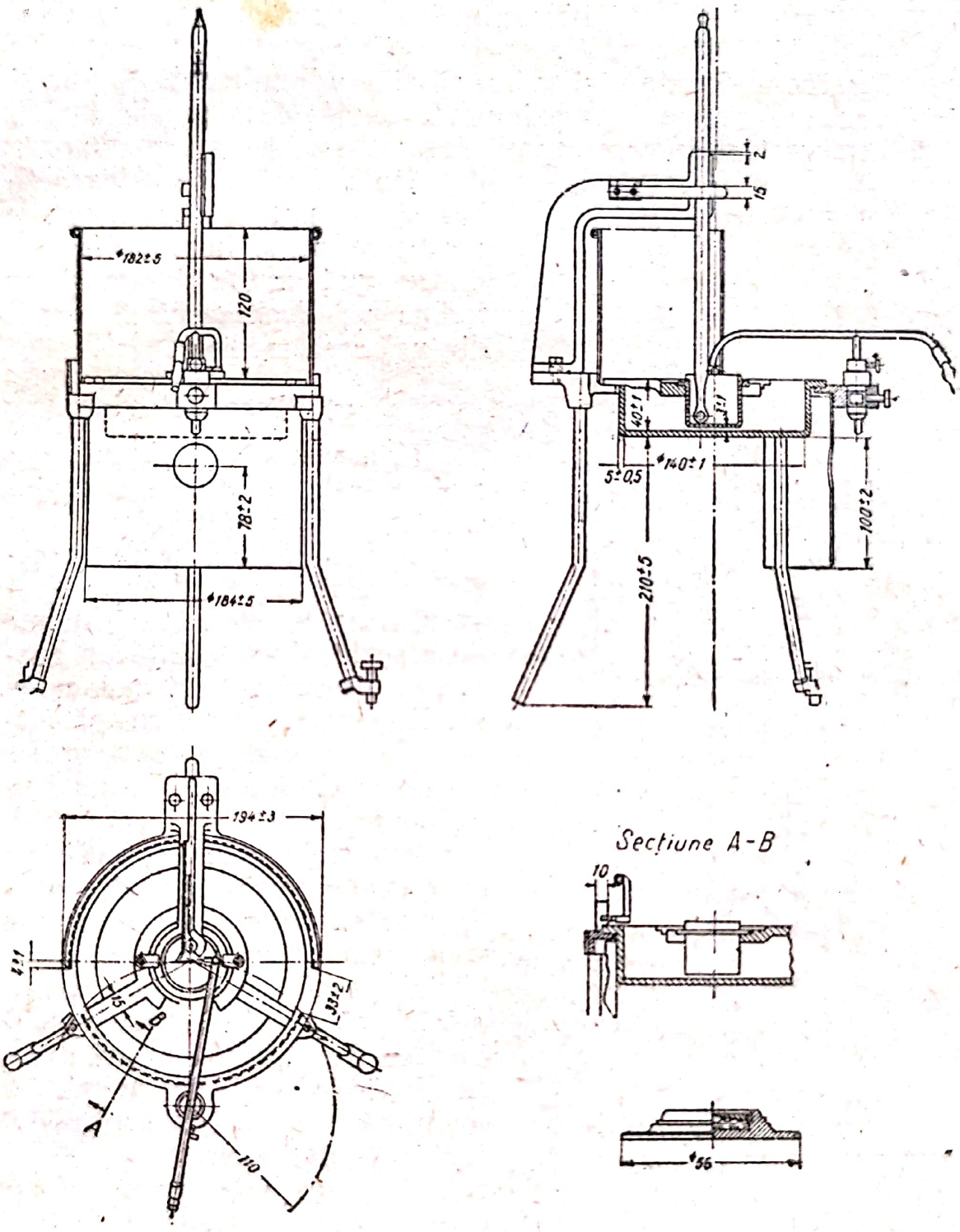


Fig. 30

uleiu și în acest scop se recomandă termometre cu rezervor rotund. Aprinzătorul cu ciocul ascuțit trebue să rămână cu 2 mm

mai sus de buza creuzetului şi la 5 mm depărtare de margine. Încălzirea băii se face cu 5 grade pe minut.

După fiecare urcare de temperatură cu un grad, începând dela o temperatură potrivită, se inclină aprinzătorul deasupra vaporilor degajaţi din creuzet.

Flacăra aprinzătorului trebue să aibă o lungime de 10 mm şi la fiecare coborîre se ţine maximum 2 secunde deasupra lichidului.

Temperatura la care vaporii degajaţi se aprind pentru prima dată cu o flacără de coloare albastră, se notează ca punct de aprindere al uleiului. Diferenţa dintre mai multe încercări nu trebue să depăşească 3 grade din valoarea medie.

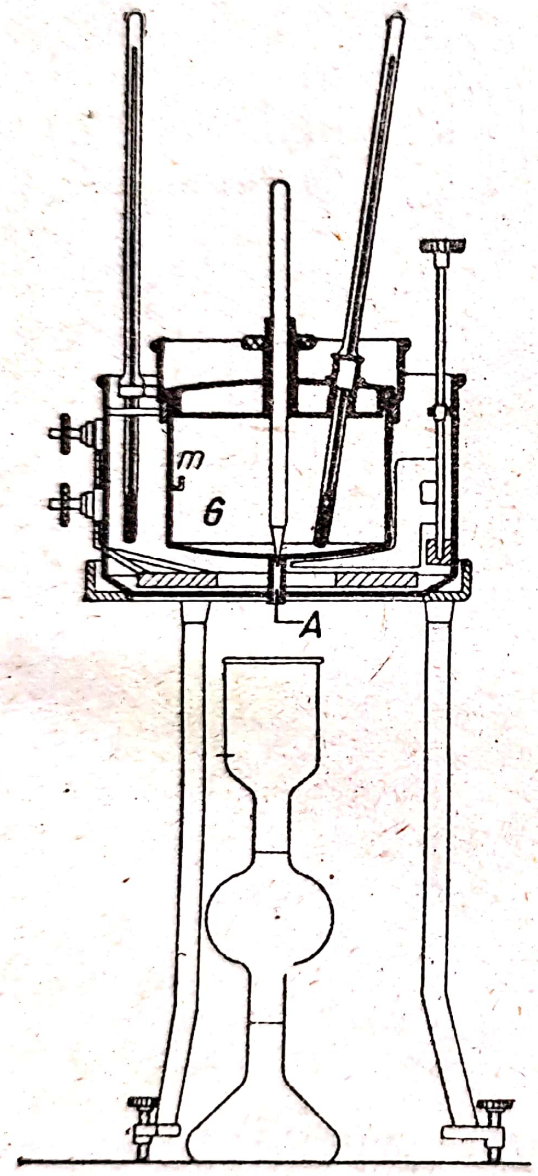


Fig. 31

g) *Viscozitatea*

Prin viscozitate se înţelege rezistenţa la scurgere sau deplasare a unui lichid.

Pentru determinarea viscozităţii relative se foloseşte aparatul Engler (fig. 31). Inainte de a se lua în folosinţă un aparat, se procedează la etalonarea sa. Etalonarea se face cu apă distilată la temperatura de 20 grade.

Viscozitatea se determină în modul următor:

250 cm³ uleiu se încălzesc la o temperatură cu câteva grade mai sus decât aceea la care voim să facem determinarea. Uleiul este filtrat în aparat printr'o sită, până la marca indicată cu 3 cuişoare cu vârf ascuţit. Oglinda lichidului trebue să fie în poziţie perfect orizontală. Lichidul din aparat se aduce prin încălzire sau răcire la temperatura (20, 50 sau 100 grade) la care dorim să facem determinarea, de asemenea şi baia de încălzire a aparatului. Când am ajuns ca atât uleiul cât şi lichidul de încălzire să aibă aceeaşi temperatură, se fixează vasul

de sticlă sub aparat, cu gura în centrul orificiului, şi scoţând bățul de închidere, se lasă să curgă uleiul până când a atins marca de 200 cm³, indicată pe vasul de sticlă. In momentul scoaterii bățului de închidere, se declanşează cronometrul.

Timpul de scurgere al uleiului se măsoară cu ajutorul unui cronometru gradat în jumătăţi de secundă. După ce s'au scurs 200 cm³ de lichid, timpul citit pe cronometru în secunde se împarte prin cifra de etalonare, care nu trebue să varieze mai mult decât în limitele de 50···52, iar această împărţire exprimă gradele Engler. Când nu se dispune de uleiu în cantitate suficientă, se poate folosi un vas de viscozimetru gradat în zecimi şi se lucrează cu cantităţi de uleiu mai mici, care pot oscila între 25···120 cm³. Se lasă să curgă o cantitate de 10···100 cm³, şi se calculează apoi viscozitatea pentru 200 cm³ cu ajutorul coeficienţilor indicaţi în tabela de mai jos:

Umplere iniţială	25	40	45	50	60	120 cm³
Cantitate scursă	10	20	25	40	50	100
Coeficient pt. 200 cm³	13	7,25	5.55	3,62	2,79	1,65

Pentru determinări mai exacte a viscozităţii şi pentru stabilirea indicelui de viscozitate la uleiuri minerale se întrebuinţează determinarea cu viscozimetrul capilar Vogel — Ossag (fig. 32).

Acesta foloseşte principiul curgerii lichidelor prin capilare. Aparatul este construit în mare parte din metal, având numai capilara de sticlă. El e format dintr'o capilară *s* cu bulă de volum cunoscut la partea superioară; partea inferioară a capilarei este introdusă într'un rezervor de lichid *l*, care comunică cu exteriorul printr'un tub *f* şi în care se află teaca unui termometru de precizie *o*. Aparatul se află aşezat într'un termostat metalic. Lichidul de cercetat se introduce în rezervorul *l* şi este aspirat în capilară până la marca superioară a bulei, cu ajutorul unei pompe *v*. Deschizând robinetul *n* cu 3 căi al acesteia aerul pătrunde în capilară prin

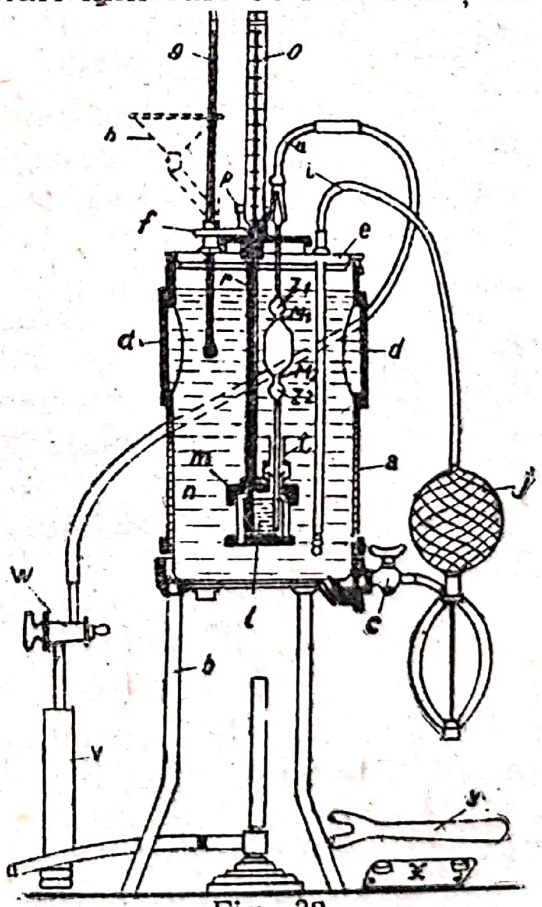


Fig. 32

tubul *u* şi lichidul se scurge prin cădere liberă. Se măsoară timpul necesar pentru ca nivelul lichidului să ajungă dela marca superioară până la marca inferioară a bulei, la diverse temperaturi.

Se construesc în genere 3 tipuri de capilare, largi sau înguste, pentru a folosi la determinarea viscozităţilor mari respectiv mici; constanta R a aparatului se stabileşte odată pentru totdeauna cu ajutorul lichidelor de referinţă. Constanta capilarei *K* şi durata de scurgere în semn de *E* prin aceasta ne dau viscozitatea cinematică a lichidului la temperatura de lucru. Formula de calculare pentru viscozitatea cinematică *VK* este: $Vk=Kt$.

h) *Determinarea apei*

1. Când se presupune că materialul are puţină apă (cca 1%), se cântăresc 10 g substanţă într'o fiolă de sticlă şi se usucă timp de 2 ore în etuvă la 110°C. După aceasta, fiola se cântăreşte din nou şi diferenţa dintre cele două cântăriri, raportată la substanţa iniţială şi înmulţită cu 100, dă procentul de apă.

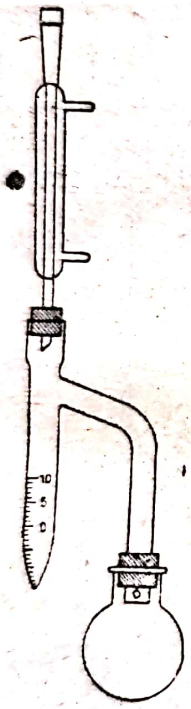


Fig. 33

2. Când se presupune că materialul are cantităţi mai mari de apă, aceasta se determină prin metoda cu xilol sau whitespirit (fig. 33).

Intr'un balon de 300 cm³ se cântăresc 20—50 g substanţă, se adaugă 50 cm³ xilol, în prealabil saturat cu apă, şi câteva g oleină. Aceasta are proprietatea de a lăsa apa să se degajeze mai uşor. Se adaptează la balon un refrigerent ascendent prelungit cu o eprubetă gradată în formă de H şi se încălzeşte balonul, xilolul şi apa distilă; se condensează în refrigerent şi curg în eprubeta gradată unde se separă în două straturi. Apa se adună în stratul de jos şi se poate citi în cm³ sau fracţiuni de cm³. Se raportează la substanţa cântărită şi se înmulţeşte cu 100; avem astfel procentul de apă.

i) *Indice de cocs Conradson*
(Determinarea cărbunelui rezidual)

Acţiunea căldurii asupra hidrocarburilor se manifestă prin transformări moleculare, foarte diferite, dar uneori caracteristice pentru clasele de hidrocarburi şi chiar pentru unii indivizi chimici. In general, reacţiile de laborator nu reproduc condiţiile termice şi de presiune în care această acţiune se exercită în

practică, din cauza aparaturii complicate ce ar necesita și a duratei încercărilor, care le-ar face improprii pentru controlul fabricației.

Reacțiile de laborator dau totuși unele indicații asupra comportării hidrocarburilor la acțiunea căldurii. Una din reacțiile cele mai obișnuite în industria petroliferă (cu toate criticile întemeiate ce i s'au adus), este determinarea cărbunelui rezidual sau a indicelui de cocs, după Conradson, la uleiurile minerale.

Determinarea se face într'un creuzet de porțelan smălțuit, *a*, cu o capacitate de cca 25 cm³. Diametrul superior al acestui creuzet este de 46 mm. In acest creuzet, care conține 2 perle de sticlă, cu care se tarează împreună, se cântăresc aproximativ 10 g de substanță de analizat. Creuzetul de porțelan se introduce într'un al doilea creuzet de fier, b, prevăzut cu un capac bine fixat, și al cărui diametru superior este de 65 mm. Acesta este așezat la rândul lui într'un al treilea creuzet de fier, c, care conține la fund un strat de nisip fin și pe care se fixează un capac bine ajustat. Cele 3 creuzete se introduc într'un bloc cilindric de asbest sau de carborund așezat pe un tripied, *f*. Se acopere totul cu un horn de tablă deschis la partea superioară *e* (fig. 34).

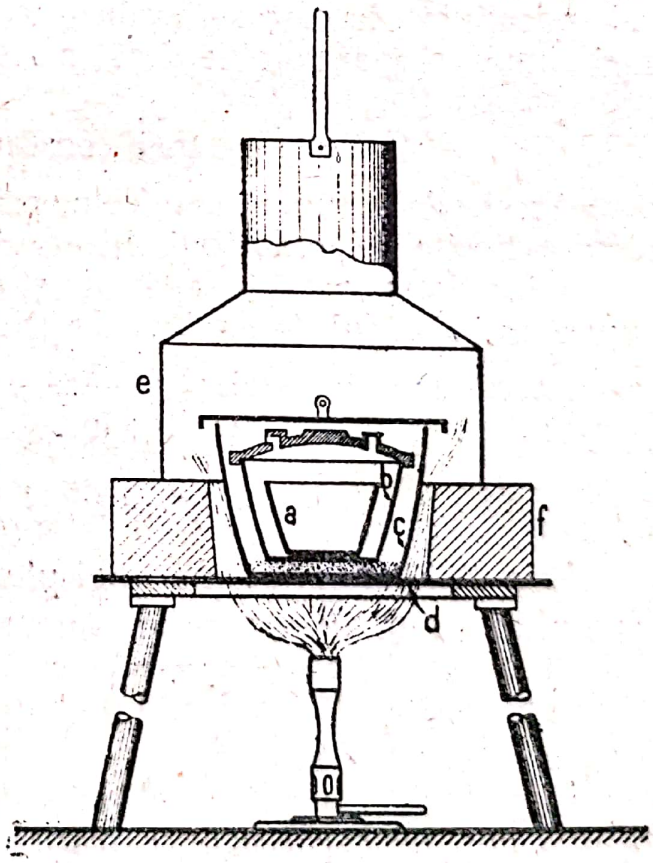


Fig. 34

Incălzirea se pornește treptat, astfel ca în cca 9···11 minute să se producă aprinderea vaporilor degajați de substanța încălzită. Trebue evitată formarea de spumă și deborderea lichidului din creuzet. De îndată ce apare fum din hornul de tablă, trebue să se aplece astfel flacăra încât vaporii să ia foc; arderea trebue să fie uniformă și flacăra să nu depășească toarta hornului. Când flacăra se stinge prin terminarea arderii, se încălzește creuzetul la roșu de cireașă, timp de 7 minute, se lasă apoi să se răcească cca 15 minute și după aceea se pune creu-

Scanned with OKEN Scanner

zetul de porţelan în exicator pentru răcirea completă. El este acoperit cu un strat negru lucios de cocs. După răcire se cântăreşte din nou şi se raportează cantitatea de cocs găsită la 100 g substanţă de analizat.

Se ştie că uleiurile foarte vîscoase, (uleiuri de cilindru) au indice de cocs 1½···3%, cu mult mai mare decât uleiurile mai puţin vîscoase de toate tipurile. De exemplu un uleiu de 3 E/50°C are indicele Conradson 0,02···0,1%. Pentru aceeaşi scală de viscozitate, uleiurile parafinice ar avea valori mai mari pentru indicele de cocs decât uleiurile asfaltice; totuşi uleiurile parafinice obţinute prin rafinarea cu solvenţi au în toate scalele de viscozitate valori mici pentru indicele Conradson (0,2···0,5).

Uleiurile parafinice uşoare au indice de cocs sub 0,3%, însă în scala de viscozitate 5···30 E/50°C aceşti indici cresc dela 0,5···2%; pe când uleiurile asfaltice au chiar la viscozităţi mari rareori peste 1%, de obiceiu între 0,3···0,6%. Totuşi, în general, uleiurile asfaltice au tendinţe mai pronunţate de a da molecule polimerizate condensate, şi deci un reziduu de cărbune decât cele parafinice, la care se produce uşor o cracare dând substanţe mai simple şi mai volatile decât materia dela care s'a pornit.

4. Determinarea constantelor chimice

Aceste determinări se efectuează asupra uleiurilor sau grăsimilor lipsite de impurităţi. In cazul când un uleiu conţine impurităţi, acestea vor fi îndepărtate şi eventual dozate făcând menţiunea în buletinul de analiză despre aceasta.

Executarea analizelor se face cu două probe paralele ceea ce permite verificarea rezultatelor.

a) *Aciditatea liberă*

Prin *aciditatea liberă* a unui uleiu sau unei grăsimi se înţelege acizii graşi liberi care nu sunt uniţi sub formă de gliceride. Aciditatea unei materii grase este de natură organică. In cazul când se constată şi o aciditate minerală, se va doza separat exprimând-o ca atare.

Indicele de acid este cantitatea, în miligrame, de hidroxid de potasiu pur, necesară pentru neutralizarea acizilor graşi liberi aflaţi într'un gram de materii grase. Se determină astfel:

Un gram de substanţă se disolvă în 50 cm³ amestec de benzen-alcool $^{2}/_{1}$ sau eter-alcool $^{1}/_{1}$, neutralizat în prealabil. Ca

indicatori se foloseşte fenolftaleina când avem produse de coloare deschisă sau un alt indicator potrivit, când avem produse de coloare închisă.

După disolvarea substanţei şi introducerea indicatorului, se face o titrare cu o soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu, până la completa neutralizare, (virajul colorii în roşu). Pentru determinarea rapidă şi în deosebi pentru controlul fabricaţiei, unde nu se cere o precizie prea mare, aciditatea liberă se face asupra 5···10 g substanţă amestecată cu 50···100 cm³ alcool şi se titrează cu soluţie apoasă de hidroxid de potasiu $\frac{n}{2}$ folosind aceiaşi indicatori. După titrare se calculează rezultatul după formula:

$$\text{I. A.} = \frac{28{,}055\ a}{e}$$ în care:

a = cu consumul în soluţie titrată de hidroxid de potasiu $\frac{n}{2}$.

e = cantitatea de substanţă luată în analiză.

Rezultatul se exprimă în miligrame KOH.

b) *Indicele de saponificare*

Prin *indice de saponificare* se înţelege numărul de miligrame hidroxid de potasiu necesar pentru saponificarea unui gram de uleiu sau grăsime. Se determină astfel:

Cca 2 g substanţă foarte exact cântărită se introduc într'un balon de sticlă rezistentă la fierbere de 200 cm³ şi se amestecă cu 25 cm³ soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu $\frac{n}{2}$, se fierb cca ½ oră pe o baie de apă sau de nisip, sub un refrigerent ascendent.

La grăsimi greu saponificabile sau la acelea care conţin o proporţie însemnată de materii nesaponificabile, se mai adaugă 10···15 cm³ benzen neutralizat în prealabil, continuând fierberea încă o jumătate de oră. Saponificarea completă se recunoaşte prin dispariţia steluţelor de grăsime care până la un anumit timp plutesc la suprafaţă, precum şi prin clarificarea soluţiei alcoolice de săpun formată în balon prin efectul fierberii. Paralel se pune şi o probă luată cu aceleaşi cantităţi de reactivi, însă fără grăsimi, şi se fierbe acelaşi timp şi în aceleaşi condiţiuni ca şi proba cu grăsime. După terminarea saponificării, excesul de hidroxid de potasiu urmează a fi titrat cu o soluţie de acid clorhidric $\frac{n}{2}$, în prezenţa indicatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Proba oarbă se titrează în aceleași condițiuni și prin diferențe se stabilește cantitatea în cm³ soluție de KOH $\frac{n}{2}$ întrebuințată la saponificarea cantității de substanță luată în analiză, adică numărul de cm³ soluție KOH $\frac{n}{2}$, întrebuințat la titrarea probei cu substanță se scade din acela întrebuințat la proba oarbă și astfel se obține cantitatea de soluție întrebuințată la saponificarea cantității de substanță luată în analiză.

Cantitatea de soluție de acid clorhidric $\frac{n}{2}$ socotită în cm³ folosită la saponificare, se înmulțește cu echivalentul molecular al soluției de KOH $\frac{n}{2}$ și se împarte la cantitatea de substanță luată în analiză, obținându-se astfel indicele de saponificare conform formulei:

$$\text{I. S.} = \frac{28{,}055\ (a-b)}{e}$$ în care:

28,055 = echivalentul molecular al soluției de HCl $\frac{n}{2}$ în KOH $\frac{n}{2}$

a = cm³ soluție HCl $\frac{n}{2}$ întrebuințați pentru titrarea probei oarbe;

b = cm³ soluție HCl $\frac{n}{2}$ întrebuințați pentru titrarea probei cu substanță și

e = cantitatea de substanță luată în analiză.

c)[1] *Indicele de iod*

D e f i n i ț i e. Indicele de iod exprimă procentul de iod ce se poate adiționa unei materii grase. Se poate utiliza următoarea rețetă:

Cu ajutorul unei fiole de cântărit în care se introduce o baghetă de sticlă, se cântăresc 0,1···0,8 grame substanță după cum se indică mai jos:

0,1···0,2 g pentru uleiuri cu I. J. peste 120
0,2···0,4 g pentru uleiuri cu I. J. dela 60···120
0,4···0,8 g pentru uleiuri cu I. J. sub 60

Substanța, foarte exact cântărită, se introduce într'o fiolă Erlenmayer de 300 cm³ cu dop de sticlă și se disolvă în 10 cm³ cloroform (care nu adiționează iod). Se adaugă 25 cm³ soluție de monobromură de iod (13 grame iod metalic pulverizat fin și 8 grame brom într'un litru de acid acetic glacial agitând până la completă solubilizare). Fiola Erlenmayer, conținând substanța disolvată în cloroform și soluția de monobromură de iod, se închide cu dopul sau se amestecă puțin și se lasă în repaus la întuneric timp de 30···45 minute.

Paralel se face și o probă oarbă cu aceleași cantități de solvent și soluție de iod, însă fără grăsime, lăsând-o în contact același timp și în același loc cu proba conținând grăsimea. După trecerea timpului, se adaugă 15 cm³ soluție incoloră de iodură de potasiu 10% și 50 cm³ apă distilată și apoi se titrează ambele probe cu o soluție de hiposulfit de sodiu $\frac{n}{10}$ până când se obține o decolorare până la galben slab; fiola cu dopul pus se agită puternic, se adaugă cca 1 cm³ soluție de amidon proaspătă ca indicator și se reia titrarea, care se continuă până când colorația albastră produsă la introducerea amidonului dispare complet, ajungând la incolor.

Pentru calcularea rezultatului, din cantitatea de hiposulfit, exprimată în cm³, întrebuințată la titrarea probei oarbe se scade aceea întrebuințată la proba cu substanță și diferența se înmulțește cu greutatea moleculară a iodului, se împarte la greutatea substanței luate în analiză și se calculează conform formulei următoare:

$$\text{I. J.} = \frac{1{,}269\ (a-b)}{e}$$ în care

a = cm³ soluție de hiposulfit de sodiu $\frac{n}{10}$ întrebuințați la titrarea probei oarbe;

b = cm³ soluție de hiposulfit de sodiu $\frac{n}{10}$ întrebuințați la proba cu substanța grasă;

e = cantitatea de substanță luată în analiză.

Metoda este recomandată în deosebi la determinarea indicelui de iod la uleiurile de in la care, după cum se știe, cea mai importantă caracteristică este indicele de iod adiționat.

Scanned with OKEN Scanner

d) *Substanţele nesaponificabile*

Materiile grase sunt caracterizate prin indicele de saponificare, care arată în acelaşi timp şi cantităţile de alcalii ce trebue întrebuinţate pentru prelucrarea acestor materiale. Soluţia în apă de săpun de sodiu sau de potasiu a materiilor grase este limpede.

Când materia grasă conţine substanţe nesaponificabile, fie în mod natural, fie prin adausuri, soluţia în apă a săpunului este turbure. Separarea substanţelor nesaponificabile este bazată pe solubilitatea lor uşoară în eter sulfuric, eter de petrol, benzină, pe când săpunul este insolubil în aceşti solvenţi.

Determinarea se face în modul următor: într'o fiolă cu refrigerent ascendent se saponifică 5 g materie grasă cu 25 cm^3 soluţie alcoolică de potasă 2 n, apoi se evaporă cea mai mare parte a alcoolului. Se disolvă reziduul de săpun în 50 cm^3 apă caldă se trece soluţia într'o pâlnie de separaţie de 200 cm^3, întrebuinţând 20···30 cm^3 apă pentru a curăţa fiola.

După răcire, se adaugă 30···50 cm^3 eter sulfuric sau eter de petrol şi se agită puternic amestecul. Se adaugă puţin alcool pentru a accelera separarea. Se trece soluţia de săpun într'o altă pâlnie de separaţie unde se mai extrage odată cu eter. In general două extracţii sunt suficiente, dar este de preferat a se face şi o a treia. Se reunesc soluţiile eterice şi se spală cu puţină apă pentru a antrena săpunul disolvat, apoi se trece într'o fiolă tarată printr'un filtru conţinând sulfat de sodiu anhidru. Se distilă eterul pe baie de apă şi se usucă reziduul timp de 1 oră la 100°, apoi se cântăreşte. Se raportează la 100 g substanţă.

e) *Indicele de acetil*

Indicele de acetil serveşte la determinarea gradului de oxidare a uleiurilor suflate sau a conţinutului în uleiu de ricin.

Diferenţa între indicele de saponificare al esterilor iniţiali şi acetilaţi dă indicele de acetil.

20 g uleiu sau grăsime se fierbe cca 4 ore, într'un balon cu refrigerent ascendent, cu de trei-patru ori cantitatea de alcool metilic, după ce s'a adăugat 2···3% acid sulfuric. Se neutralizează acidul, se evaporă alcoolul, apoi amestecul de esteri este spălat şi uscat. Se fierb 20···50 g din esterii metilici ai acizilor graşi cu aceeaşi greutate de anhidridă acetică, timp de 2 ore într'un balon cu refrigerent ascendent. Conţinutul balonului este apoi amestecat într'un pahar înalt cu 500 cm^3 apă caldă şi se pune la fiert.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a evita răbufnirile în timpul fierberii se introduce printr'o capilară un curent slab de CO_2. Se sifonează apa, se adaugă o altă cantitate și se fierbe din nou. Operația se repetă până ce apa nu mai are reacție acidă la turnesol. Apoi acizii grași acetilați se filtrează la cald printr'un filtru uscat. Se determină indicele de saponificare prin întrebuințarea a 1···5 g acizi grași acetilați în soluție alcoolică. Intr'o altă probă de esteri metilici ai acizilor grași care n'au fost tratați cu anhidrică acetică se determină indicele de saponificare în soluție alcoolică, cu leșie normală de potasă.

f) *Cifra de gudron*

Prin reacția rapidă a acidului sulfuric se poate determina în laborator tendința unui uleiu de a da produse de oxidație și de polimerizare din hidrocarburile nesaturate. Se formează substanțe complexe dintre care cele mai multe sunt solubile în acidul neintrat în reacție, dând astfel un strat vîscos greu, care se separă net de stratul uleios. Numărul de cm^3 din acest gudron acid obținut este direct dependent de cantitatea de hidrocarburi nesaturate din proba cercetată.

După GOST 2550/944 determinarea se face în modul următor: într'o fiolă cilindrică Kriegel, la care partea superioară are diametrul 40 mm, iar partea inferioară 12···15 mm (această parte inferioară este gradată în 0,5 cm^3), capacitatea totală fiind de 400 cm^3, se toarnă, cu ajutorul unei pipete, o cantitate exact măsurată de 10 cm^3 acid sulfuric ($d = 1,84$). Peste acid se toarnă încet, evitând de a stropi pereții cu acid din fiolă, un amestec făcut separat de 50 cm^3 uleiu de analizat și 100 cm^3 benzină rafinată ($d = 0,735/20$). Se închide fiola cu un dop șlefuit și se agită timp de 3 minute, după care se lasă 1 oră în repaus; apoi se citește volumul de gudron depus. Acest număr înmulțit cu 2 dă conținutul procentual de gudron, în volum.

Dacă produsul de analizat este umed, el trebue uscat cu multă grijă înainte de determinare.

g) *Punctul de anilină*

Se numește punct de anilină temperatura cea mai joasă la care părți egale de anilină și de uleiu de cercetat se disolvă reciproc, astfel încât formează o fază omogenă.

Determinarea se face într'o eprubetă de $\varnothing = 25$ mm și $h = 180$ mm, introdusă într'o altă eprubetă mai largă servind

drept baie de aer. In eprubeta interioară se fixează un termometru și prin același dop pătrunde un agitator în formă de inel orizontal.

In eprubeta interioară se introduc 5 cm^3 uleiu uscat în prealabil și apoi 5 cm^3 de anilină proaspăt distilată. Dacă la temperatura obișnuită uleiul nu se amestecă cu anilina, aparatul se încălzește cu 1°C/min agitându-se continuu. Se notează temperatura la care dispare turbureala inițială și se obține un lichid clar. Dacă la temperatura obișnuită uleiul se amestecă cu anilina, amestecul se răcește cu 1°C/min, până ce apare turbureala și apoi se încălzește ca mai sus. Determinarea se face cu o precizie de 1/10°C.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI

APARATURA

GENERALITĂȚI

Utilajul întrebuințat la fabricarea unsorilor consistente se compune în mod general dintr'un vas de saponificare, un vas de evaporare și un vas de malaxare pentru răcire.

Vasele de saponificare pot fi de trei feluri:

1. Cazane deschise cu foc direct.
2. Cazane deschise cu manta de aburi.
3. Autoclave cu manta de aburi sau circulație de uleiu.

Pentru unsorile de calciu, care nu se fierb la temperaturi mari, se evită cazanele cu foc direct. In cazul când se întrebuințează un saponificator deschis, acest vas poate servi și ca evaporator, iar instalația se completează atunci numai cu un malaxor de răcire. In cazul când se lucrează cu autoclave pentru saponificare, instalația mai comportă unul sau mai multe cazane deschise cu manta de aburi sau foc direct și unul sau mai multe malaxoare de răcire pentru fiecare autoclav. Pentru toate aceste vase, capacitatea utilă este cel mult $^2/_3$ din capacitatea totală, în general $^1/_2$.

Oricare ar fi tipul de saponificator, el trebue să aibă un agitator puternic, acționat de un motor adecvat, cu cca 25···35 ture pe minut în cazul unsorilor de calciu, iar la cele de sodiu, 35···40 ture pe minut. Malaxoarele de răcire sunt de mai multe tipuri, dar toate au o agitație de frământare a masei de unsoare (agitație planetară), cu o turație mai mică ca la saponificatoare și evaporatoare (circa 10···20 ture pe minut). De cele mai multe ori, agitatorul malaxorului de răcire are două mișcări de rotație, una mai înceată și alta interioară mai rapidă. Aproape toate malaxoarele de răcire au o manta pentru circulația apei de răcire. Este bine ca această manta să aibă legătură și la aburi, pentru ca malaxorul să fie întâiu ușor încălzit, pentru a primi unsoarea fierbinte, iar răcirea să vie apoi treptat.

Pentru cele mai multe unsori, materialul bine malaxat pentru răcire (circa 10···15° sub punctul de picurare) este finisat până capătă luciu și poate fi dat direct la ambalajul respectiv. Sunt

însă unele unsori, în special cele făcute cu grăsimi neutrale şi var şi cu uleiuri minerale mai grele, sau unele unsori de sodiu, care mai au de multe ori nevoie de o egalizare mai perfectă decât cea obţinută prin malaxarea spre răcire. Se întrebuinţează în acest caz diverse feluri de aparate, dar toate se rezumă la o frecare a unsorii asemănătoare aceleia obţinută între două valţuri ca cele întrebuinţate la fabricile de săpun. Consistenţa unsorii scade după această frecare şi într'o oarecare măsură şi punctul de picurare, unsoarea însă devine foarte omogenă şi foarte lucioasă.

Instalaţia de fabricare a unsorilor mai comportă vase calibrate pentru încărcare, pompe şi rezervoare prevăzute cu serpentine de încălzire. Pentru ca unsorile să aibă toate constantele caietelor de sarcini, dozarea materialelor la încărcare trebue să fie cât mai perfectă.

In instalaţiile perfecţionate încărcarea autoclavelor se face sub presiune, cu pompe şi ventile speciale, ceea ce permite un mers aproape continuu al saponificării. In orice caz, în acest fel se realizează o mare economie de timp şi de căldură şi deci şi de combustibil şi de mână de lucru.

Tot în cadrul utilajului trebue amintită necesitatea unei bune ventilaţii a sălilor de fabricaţie prin ventilatoare puternice sau exhaustoare plasate în imediata apropiere a evaporatoarelor.

A. APARATURA PENTRU FABRICAREA UNSORILOR CONSISTENTE

Vasele în care se fabrică unsorile consistente nu sunt aparate complicate, însă trebue să fie construite cu grijă şi să se ţină seama la construirea lor de eficacitatea agitaţiei şi de conducerea încălzirii în timpul procesului de fabricaţie.

Am văzut că vasele, în care se face saponificarea, pot servi până la terminarea completă a unsorii, adică şi ca evaporatoare şi răcitoare. De aceea vom numi vasele pentru fabricarea unsorilor consistente, m a l a x o a r e, fie că ele servesc numai la fierbere sau şi mai departe în procesul de fabricaţie.

In URSS, când se întrebuinţează un vas pentru fierberea săpunului, un al doilea vas pentru formarea şi evaporarea unsorii şi un al treilea pentru răcirea ei, procesul de fabricaţie se numeşte t r i f a z i c. Atunci când se întrebuinţează numai două vase pentru fierberea săpunului, evaporarea şi răcirea unsorii, procesul se numeşte b i f a z i c, iar când fierberea, evaporarea şi

Scanned with OKEN Scanner

răcirea se fac într'un singur vas, procesul se numeşte monofazic.

Malaxoarele pentru fabricarea unsorilor consistente sunt propriu zis cazane prevăzute cu diferite dispozitive de agitare ca:

- braţe fixate la un ax vertical;
- braţe pe ax şi aripi fixate pe ştergător, pentru agitarea în două direcţii;
- lopeţi fixate la un ax, şicane fixate pe pereţi;
- agitator planetar;
- agitator în spirală;
- elice cu vitesă foarte mare;
- şurub elicoidal pentru aducerea conţinutului în centru;
- o combinaţie de şurub şi braţe de raclare;
- diferite pompe rotative care iau materialul dela fund şi îl transportă la suprafaţă (sistem frecvent întrebuinţat);
- curenţi de aer sau aburi (rar întrebuinţat).

In general, malaxoarele s'ar putea clasifica, după cum urmează:

- malaxoare cu pereţi simpli, cu încălzire directă;
- malaxoare cu pereţi dubli (cu manta de încălzire indirectă).

Ambele tipuri de malaxoare se pot fabrica fie din tablă de oţel, fie din fontă (prin turnare).

a) Malaxoare cu foc direct

Malaxoarele cu foc direct cu pereţi simpli din tablă de oţel, (gros de 1/2 ţol), nituite sau sudate, se construesc pentru capacităţi de 400···8800 l, cu fund plat sau bombat. De obiceiu acestea sunt prevăzute cu braţe staţionare şi palete rotative aşezate la 45°C. Axul vertical al agitatoarelor este sprijinit de un palier cu rulmenţi, susţinut de grinzi transversale montate la gura malaxorului (fig. 35).

Malaxoarele din tablă sudată sunt preferate celor nituite.

In exterior, malaxoarele sunt prevăzute cu un brâu de fier cornier, pentru montarea lor în cuptorul de cărămidă.

Malaxoarele simple din tablă de oţel nu sunt rezistente la foc direct. Fundurile lor se deteriorează repede şi prezintă un pericol permanent de incendiu. Fundul este zidit într'un cuptor, construit astfel ca flacăra să nu lingă fundul malaxorului.

Scanned with OKEN Scanner

La încălzire se pot folosi toate cele trei tipuri de combustibil: solizi (lemn, cărbuni, cocs), lichizi (păcură) și gazoși. Combustibilii gazoși sunt preferați.

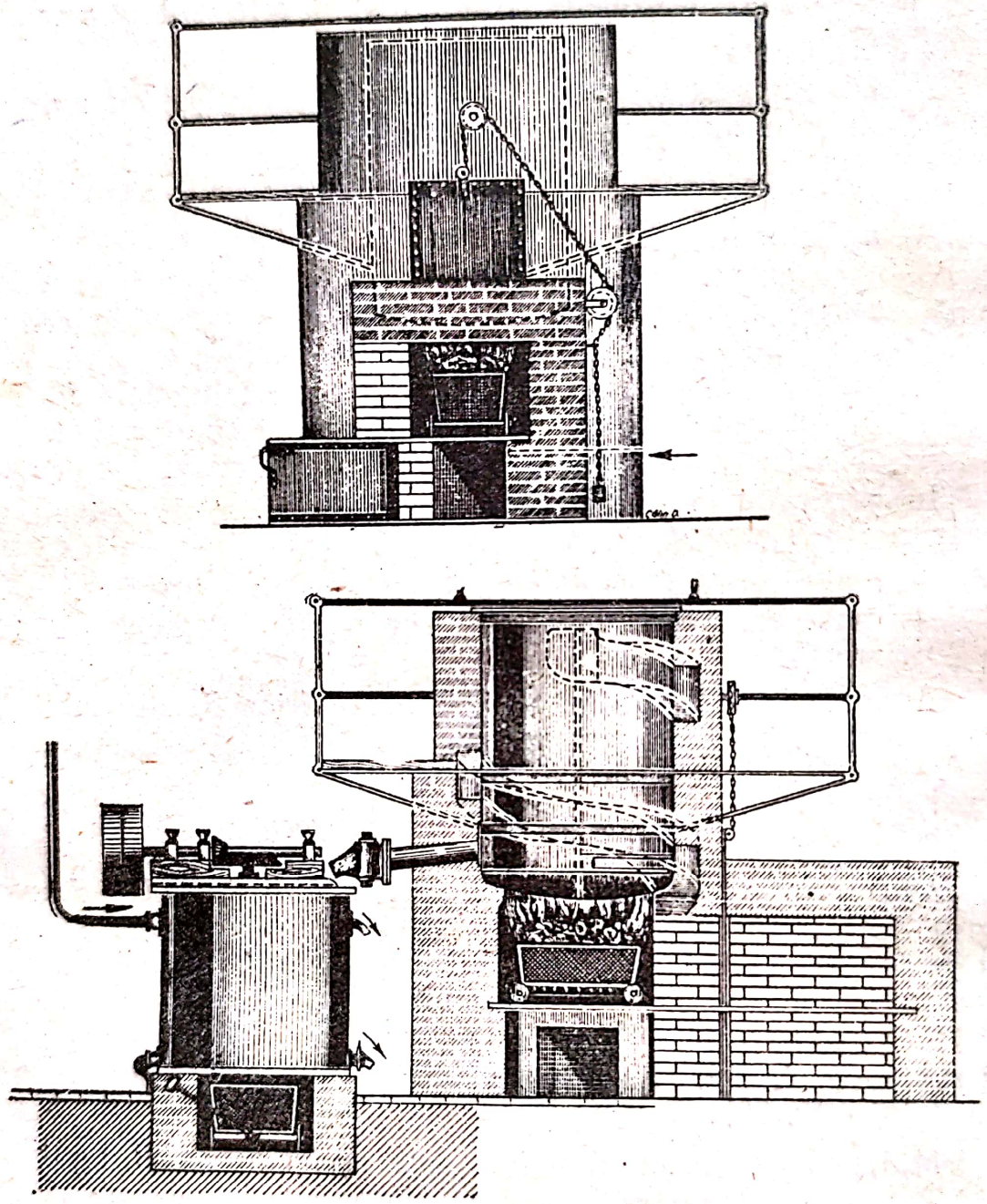


Fig. 35

Pentru construcția unui malaxor de 2C 000 litri sunt necesare table de $^{3}/_{8}$ țoli (9,3 mm) pentru fund și de $^{5}/_{16}$ țoli (8 mm) pentru pereții laterali. Evacuarea unsorii se face printr'o conductă de 6 țoli.

Scanned with OKEN Scanner

Se recomandă ca malaxoarele cu foc direct să aibă agitatorul montat pe un anumit dispozitiv care să permită ridicarea axului în sus în afara cazanului. Se mai recomandă ca malaxorul cu foc direct să dispună de un capac montat pe un scripete, care să se poată ridica în sus sau lăsa în jos peste vas la nevoie, acoperindu-l perfect. Acesta servește mai ales în eventualitatea izbucnirii unui incendiu prin supraîncălzire.

Malaxoarele cu pereți simpli din fontă sunt turnate dintr'o fontă având rezistența de 18···20 kg/mm². Experiența a dovedit mai mare rezistență la foc.

Totodată având suprafața complet netedă permit întrebuințarea agitatoarelor prevăzute cu racleți de oțel cu arcuri.

La fierberea săpunului, respectiv unsorii, nivelul conținutului malaxorului scade și pe pereții acestuia rămân dopuri de săpun sau unsori, care dacă nu se îndepărtează fie mecanic, fie manual, se pot întări, desprinde și cădea în unsoare stricându-i omogeneitatea.

Prin întrebuințarea dispozitivelor de răzuire (racleți, ștergătoare, cuțite de răzuit) aceste depuneri sunt îndepărtate continuu și redate circuitului de malaxare. Totodată s'a constatat că aceasta ușurează transmisia căldurii în masa materialelor de prelucrat, evită supraîncălzirea locală și arderea materialelor în imediat contact cu suprafața de încălzire.

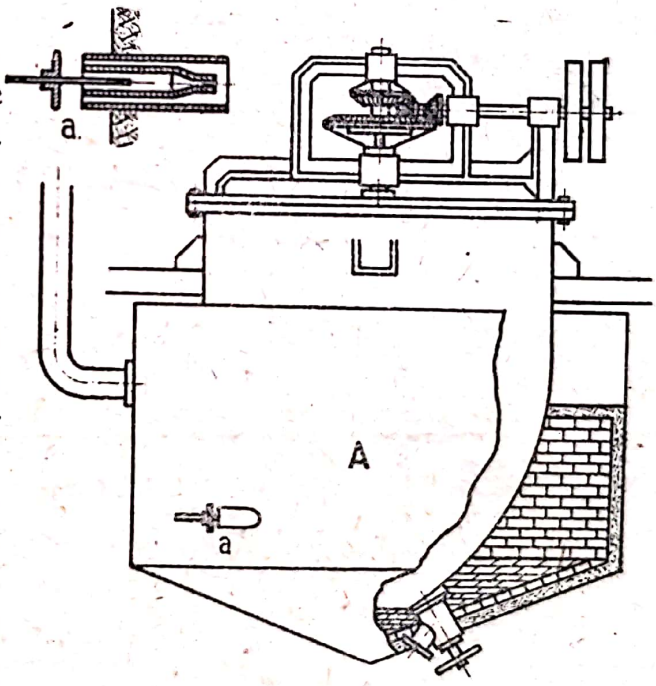


Fig. 36

Faptul că aceste malaxoare permit întrebuințarea dispozitivelor de raclare, constitue un al doilea punct de superioritate asupra malaxoarelor nituite. Capetele de nit împiedecă folosirea ștergătorului în contact cu pereții malaxorului.

Aceste malaxoare au de asemenea partea inferioară cuprinsă într'un spațiu zidit, servind drept cameră de încălzire. Drept combustibil se recomandă gazul, deoarece asigură o încălzire mai uniformă decât ceilalți combustibili (fig. 36).

Scanned with OKEN Scanner

Unele fabrici de unsori consistente dispun de malaxoare cu încălzire electrică, care prezintă un singur desavantaj și anume acela al consumului mare de curent electric, al cărui cost pentru moment este mult mai ridicat decât al celorlalte mijloace de încălzire.

b) *Malaxoare cu manta*

Malaxoarele cu manta, din tablă de oțel sau fontă, au avantajul de a putea fi folosite atât ca fierbătoare (saponificatoare) cât și ca răcitoare.

Un exemplu de malaxor cu manta pentru aburi îl constitue modelul schițat în figura alăturată (fig. 37/a și 37/b).

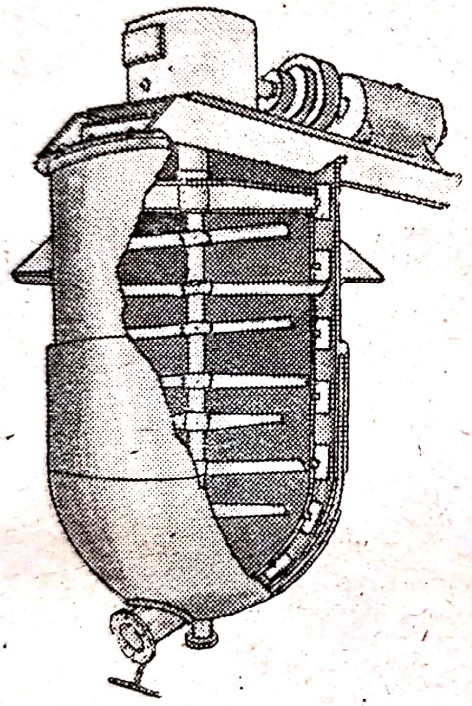


Fig. 37/a

Acest malaxor este propriu zis un cazan cu fundul ușor bombat, cu partea inferioară până la 1/2 din înălțime, îmbrăcată într'o manta, prevăzut cu ventil pentru reducția abu-

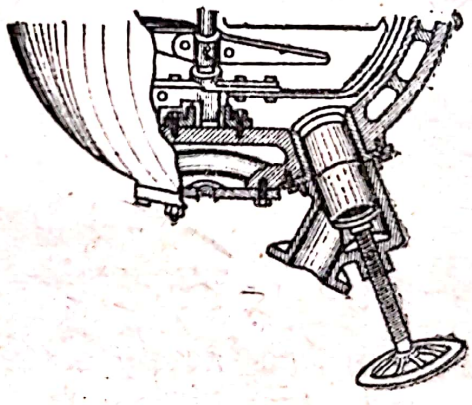


Fig. 37/b

rului, ventil de siguranță și două vane de descărcare, una centrală și alta laterală.

Există, de asemenea, malaxoare cu mantaua îmbrăcând toată suprafața (fig. 38/a). Presiunea aburilor din manta este în funcție de punctul de picurare al unsorii în fabricație și anume: la fabricarea unsorilor cu punct de picurare între 80 și 85°C se lucrează cu aburi de 3···4 at, iar la cele cu punct de picurare până la 100°C, cu aburi la presiuni mai mari. Dimensiunea malaxoarelor se face cel puțin pentru aburi de 6 at. Agita-

toarele mecanice sunt de tipuri diverse, unele fiind transportabile (fig. 38/b).

In cazul fierbătoarelor, prin manta circulă agenţi de încălzire — abur sau uleiu — fierbinţi. Uleiurile se întrebuinţează în circuitul de încălzire, în mod special pentru fabricarea unsorilor pe bază de săpun de sodiu cu punct de picurare ridicat şi structura netedă.

Şi la acest tip de malaxoare, cele din fontă sunt preferate, deoarece fiind turnate, formează o singură piesă. Problema etanşeităţii nu se mai poate pune sau discuta ca în cazul malaxoarelor nituite.

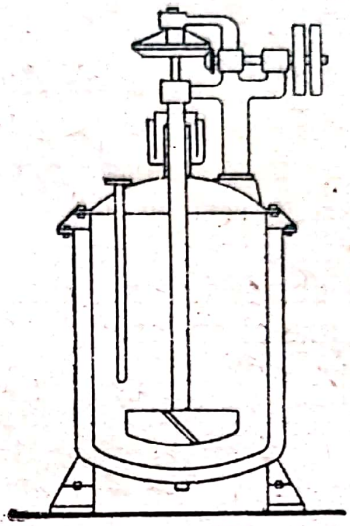


Fig. 38/a

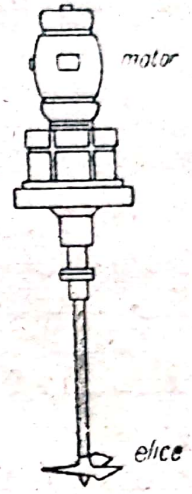


Fig. 38/b

Totodată prezintă şi avantajul de a putea folosi dispozitive cu ştergătoare (racleţi) a căror eficacitate a fost arătată anterior (fig. 39).

La calcularea malaxoarelor se va evita supradimensionarea pereţilor interiori ai malaxorului. Aceştia trebue să fie cât mai subţiri posibil pentru a uşura transmiterea căldurii.

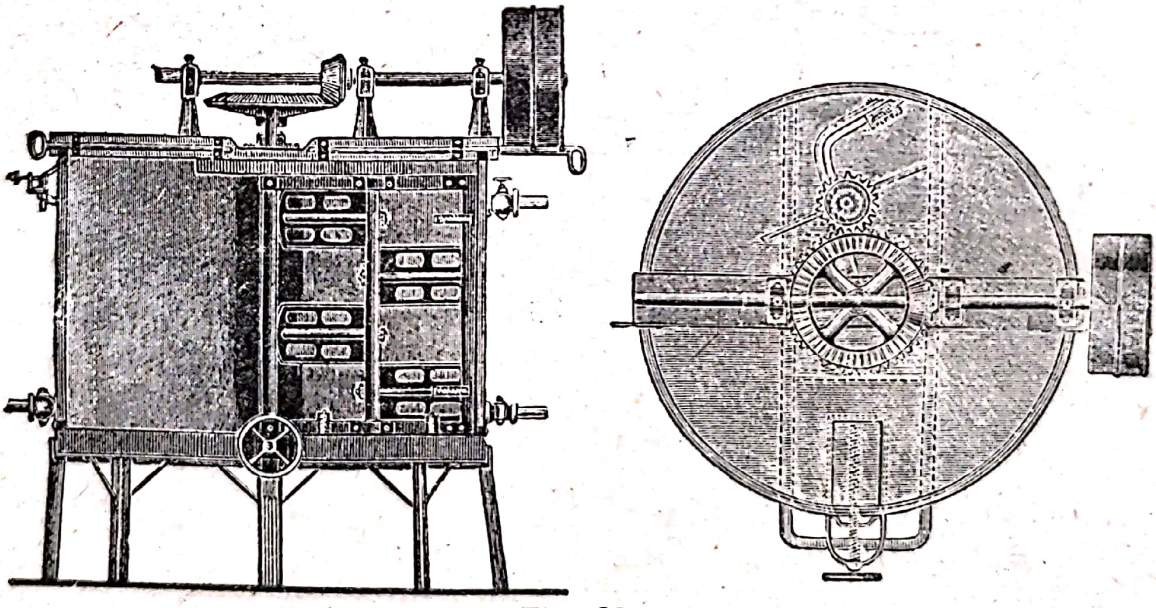


Fig. 39

Malaxoarele cu încălzire indirectă întrebuinţate în mod curent în fabricarea unsorilor consistente asigură o încălzire uniformă, iar pericolul de incendiu este exclus.

Scanned with OKEN Scanner

Malaxoarele cu încălzire directă (foc) se mai întrebuinţează numai pentru unsori cu temperaturi de picurare foarte înalte, la a căror fabricare căldura furnisată de aburi sau uleiu încălzit este insuficientă.

c) *Autoclave*

Autoclavele întrebuinţate la fabricarea unsorilor consistente nu sunt altceva decât malaxoare prevăzute cu capac, funcţionând sub presiune.

Ele se construesc cu manta pentru aburi; ca şi malaxorul cu pereţi dubli, pot fi turnate din fontă sau executate din tablă de oţel prin nituire şi sudare.

Autoclavele din tablă sudată au suprafaţa netedă şi de aceea sunt preferate celor nituite, cu spaţii mărite în jurul capetelor de nit şi de-a-lungul cusăturilor, în care se acumulează săpunul. In acest din urmă caz, alternând fabricarea unsorilor de calciu cu unsori de sodiu, şarjele de tranziţie conţin întotdeauna ceva din săpunul tipului de unsori precedente. De asemenea cum s'a amintit anterior, niturile condiţionează şi tipul de agitare.

Faţă de autoclavele de fontă, cele de tablă de oţel prezintă avantajul că pot avea pereţi mai subţiri şi prin aceasta se pot încălzi, respectiv răci, mult mai repede.

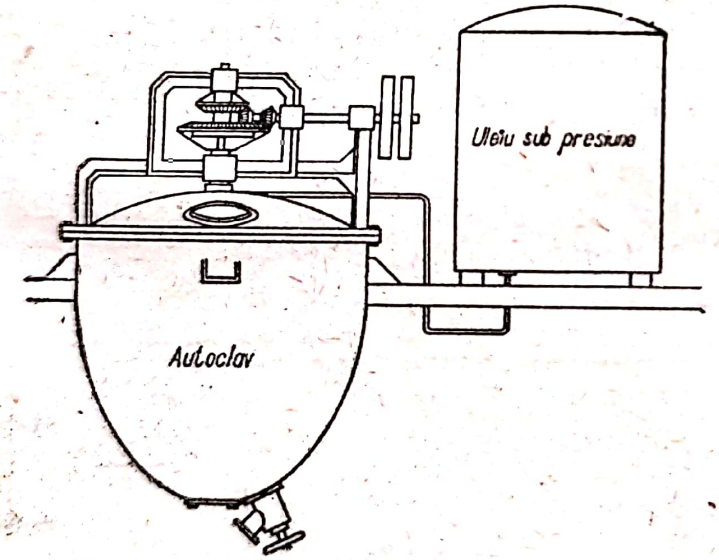


Fig. 40

Ca şi malaxoarele de fontă, autoclavele de fontă au pereţii, mantaua şi bolţurile interioare dintr'o singură bucată. Sunt prevăzute cu dispozitive de agitare într'una sau două direcţii şi ştergătoare (racleţi) în contact direct cu pereţii.

Fundul acestor autoclave este bombat, iar capacul boltit. Aceste tipuri de autoclave pot lucra până la presiuni de circa 7 kg/cm², încercate la o presiune hidrostatică de cca 12 kg/cm² (12 at suprapresiune) (fig. 40).

Prin mantalele de încălzire ale autoclavelor circulă abur sau uleiu încălzit.

Scanned with OKEN Scanner

Autoclavele, malaxoare sub presiune, se întrebuinţează în instalaţiile de unsori consistente, în general pentru fabricarea săpunului.

Montarea autoclavelor se face de obiceiu în etaje, autoclavele fiind întotdeauna la etajul superior. Montarea lor se poate face şi la acelaşi etaj, deoarece presiunea desvoltată în interiorul autoclavei este suficientă pentru a împinge săpunul în malaxor la detentă (fig. 41).

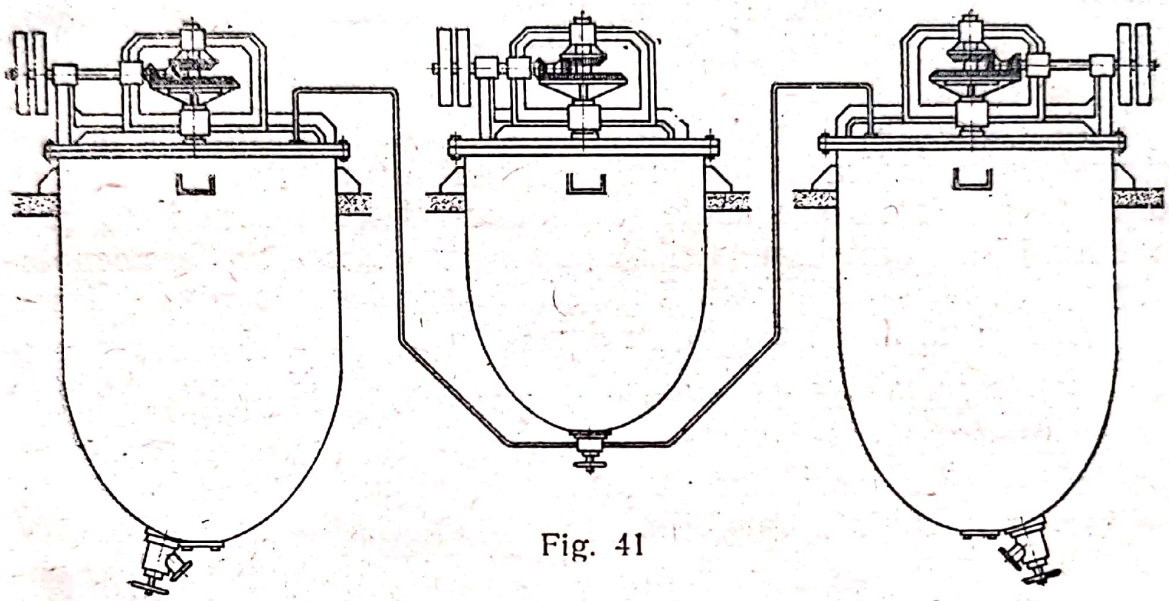


Fig. 41

La încărcarea autoclavelor se obişnueşte ca în afară de materii grase şi baza pentru saponificare — $Ca(OH)_2$ sau NaOH, etc., — să se introducă şi o porţiune de uleiu pentru a preveni întărirea săpunului.

Realizându-se saponificarea în condiţiuni optime de temperatură şi de presiune, se reduce timpul de fabricaţie al unsorii, implicit şi costul de fabricaţie. Totodată se obţin unsori cu structură mai uniformă.

Fabricarea unsorilor direct în autoclav până la terminarea lor este condiţionată de cantităţile de apă produse şi de rezistenţa uleiului mineral la căldură.

Apa trebue să nu fie în exces, iar uleiul mineral să nu se înnegrească. In acest caz, toate ingredientele se încarcă în autoclav şi se dă drumul aburilor de încălzire până la terminarea reacţiilor respective. Apoi se întrerupe curentul de aburi şi se lasă să circule apa de răcire prin manta, până ce unsoarea este destul de rece pentru a fi trecută în ambalaje.

Deşi fabricaţia este simplificată, totuşi acest procedeu este evitat, deoarece în prezenţa uleiului mineral reacţia de saponificare durează mai mult.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul combinat autoclav - malaxor s'a dovedit mai rentabil.

In unele fabrici de unsori, uleiul mineral se introduce în autoclav după realizarea saponificării.

Dacă presiunea din autoclav nu este redusă, uleiul trebue introdus sub presiune, prevăzându-se în acest scop instalaţiile necesare (pompe).

Prin întrebuinţarea autoclavelor, durata de saponificare (la o unsoare terminată în malaxor) este de 15···20 minute, iar prin întrebuinţarea agitatoarelor cu răcire în ambele sensuri şi prevăzute cu racleţi, timpul de fabricare al unsorii în malaxor este de 1½···3 ore.

Atât autoclavele cât şi malaxoarele sunt înzestrate cu manometre pentru indicarea presiunii aburului din manta. Autoclavele sunt de asemenea prevăzute şi cu manometre pentru indicarea presiunii interioare. Unele şi altele mai au şi câte un termocuplu pentru indicarea temperaturii şarjei. De asemenea sunt prevăzute cu câte o gură de descărcare la fund.

d) *Schimbător de căldură pentru fabricaţia continuă*

Schimbătorul de căldură din figura alăturată este întrebuinţat în procedeul continuu de fabricaţie al unsorilor consistente pe bază de aluminiu sau litiu.

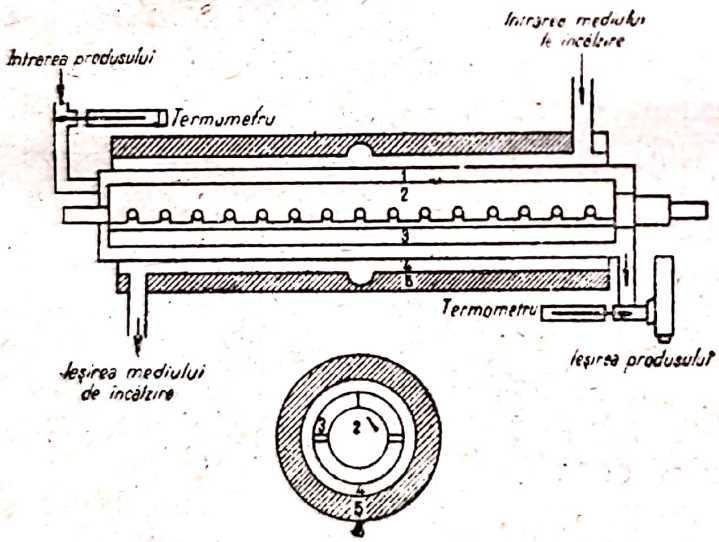


Fig. 42

După cum se vede în figură, schimbătorul constă din doi cilindri, înfăşuraţi în material izolant (fig. 42).

Produsul circulă prin cilindrul interior, prevăzut cu un ax, la care sunt fixate palete de raclare. Mediul de încălzire, respectiv răcire, circulă prin spaţiul intermediar dintre cei doi cilindri.

Uleiul şi săpunul gata fabricat se amestecă în prealabil în două rezervoare prevăzute cu agitatoare. Cum în timpul amestecării se includ bule de aer, înainte de a se alimenta schimbătorul cu conţinutul respectiv, acestea se îndepărtează făcându-se vid.

Scanned with OKEN Scanner

In timp ce conținutul unui rezervor se trece în camera de încălzire printr'o pompă cu un debit de 900 kg/h, se pregătește amestecul în al doilea rezervor. Din această cameră unsoarea este trecută într'o cameră răcitoare și apoi într'una de congelare formată dintr'un rezervor izolat. După o anumită perioadă de timp, este pompată în ambalaj, trecând în prealabil prin filtre.

e) *Răcitoare*

O altă fază în fabricarea unsorii consistente o constitue în mod obișnuit răcirea, respectiv reducerea temperaturii șarjei, înainte de efectuarea umplerii ambalajelor.

Această operațiunea se poate practica după diferite sisteme, depinzând atât de tipul de unsoare fabricat cât și de mijloacele pe care le avem la îndemână (fig. 43/a și /b).

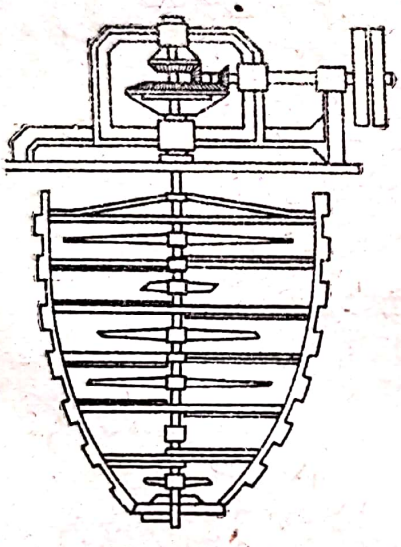


Fig. 43/a

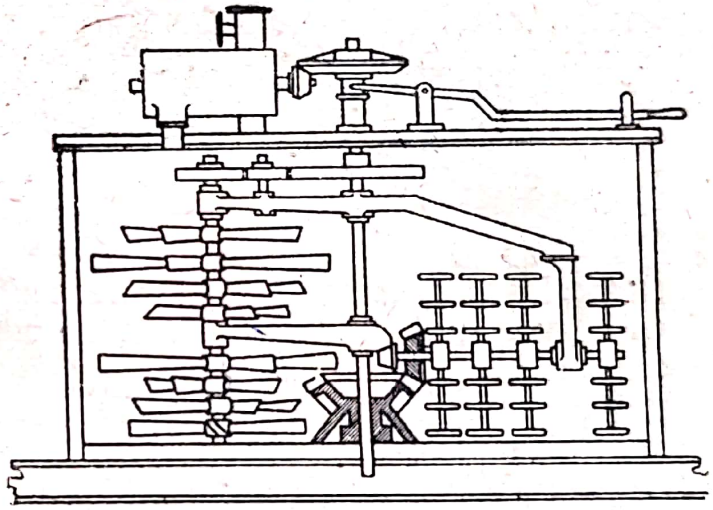


Fig. 43/b

In unele fabrici răcirea șarjei se face în însuși malaxorul de fabricație, în celelalte se întrebuințează instalații de răcit.

Răcirea directă în malaxor nu se poate realiza decât la malaxoarele cu pereți dubli, adică cu manta. După întreruperea circuitului de aburi, fie că se lasă ca răcirea să se facă liber, fie că se grăbește trecându-se un mediu de răcire: un curent continuu de aer sau un curent de apă. Acesta din urmă s'a dovedit mai eficace.

Vitesa de răcire se poate accelera dacă se realizează mărirea suprafeței de radiere și răcire făcând să circule unsoarea cu ajutorul unei pompe rotative.

La grăbirea răcirii pot contribui atât intensificarea agitației cât și întrebuințarea racleților de oțel (pe arc). Aceștia îm-

Scanned with OKEN Scanner

piedecă formarea de straturi de unsoare izolante și prin aceasta înlesnește schimbul de căldură.

In alte instalații se trage șarja din malaxorul de fabricație încălzit cu aburi, în răcitoare sau țevi de răcire.

Cel mai întrebuințat tip de răcitor nu este altceva decât tot un malaxor, având însă pereții dubli pe toată înălțimea. In mantaua acestuia circulă exclusiv medii de răcire.

De asemenea se întrebuințează refrigerenți alcătuiți din tuburi ermetice printre care se trece un curent de apă. Tuburile interioare prin care circulă unsoarea, sunt prevăzute cu ștergătoare.

Prin combinarea acestui tip de răcitor cu tipul descris anterior, ca a doua etapă, se poate accelera răcirea.

La fabricarea unsorilor pe bază de săpun de sodiu sau aluminiu cu structură netedă, în lipsă de alte mijloace de răcire, se pot întrebuința țevi din tablă de fier sau basine joase în care unsoarea este turnată caldă și se răcește repede prin marea suprafață ce i se oferă.

La unele unsori se renunță la operațiunea de răcire, unsoarea trecându-se în ambalaje la temperatura de fabricație.

f) *Egalizatoare*

Mori pentru unsori consistente, valțuri. Morile pentru unsori fac de asemenea parte din aparatura necesară fabricării unsorilor consistente.

Prin operațiunea așa numită de „dat la valț" se urmărește:

— omogeneizarea unsorii prin distrugerea eventualelor cocoloașe de unsoare sau săpun;

— obținerea unsorilor cu structură netedă;

— micșorarea consistenței unsorilor care au ieșit din fabricație prea tari;

— stabilizarea consistenței unsorilor, astfel ca în timpul întrebuințării consistența acestuia să nu varieze;

— încorporarea de grafit în unsorile de staufere.

Prelucrarea la valț se aplică în general unsorilor pe bază de săpun de sodiu și stearat de aluminiu, fabricate la temperaturi înalte și răcite fără agitație.

Tehnica modernă pune la dispoziție diferite tipuri de mori: cele mai frecvent întâlnite în fabricile de unsori consistente sunt morile cu valțuri.

Acestea sunt formate în general dintr'unul, două sau mai multe valțuri.

Moara cu un singur valț are un valț care se rotește pe o țeavă, de asemenea având o mișcare de rotație.

Scanned with OKEN Scanner

Moara cu două valțuri poate avea un valț fix și altul mobil. Valțurile pot fi din lemn, fier sau piatră; cele mai frecvente sunt din piatră.

Forma valțurilor poate fi cilindrică sau conică.

Valțurile sunt prevăzute cu tremii de încărcare; se unesc jghiaburile pentru descărcare fie la mașina automată de umplut fie direct în ambalaje (fig. 44).

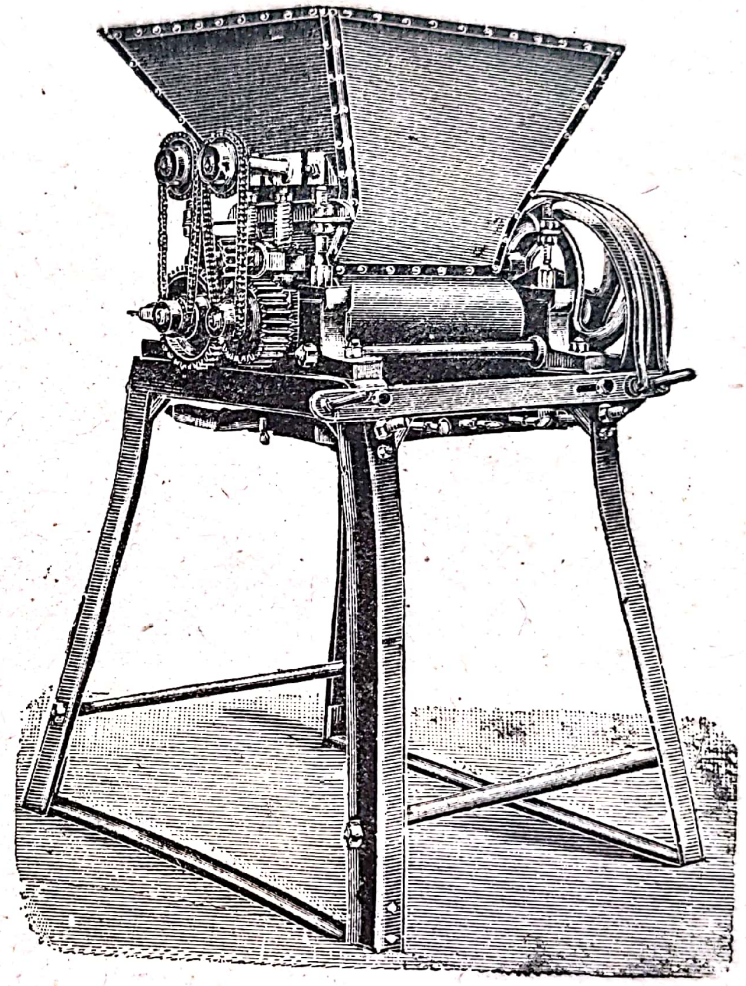


Fig. 44

Uneori se întrebuințează și valțuri montate pe un taler rotativ (fig. 45).

Morile coloidale sunt de asemenea introduse în fabricile de unsori consistente. Cu ajutorul lor, unsorile fibroase devin omogene, fără a pierde din caracteristicele fibroase.

Pentru omogeneizarea anumitor tipuri de unsori răcite în tăvi sau eventual în malaxoare, se întrebuințează în unele instalații un dispozitiv constând dintr'un disc emisferic, ce se rotește cu o vitesă de 900···1800 ture/minut. Unsoarea pompată înăuntrul acestui disc este împinsă spre margini și eliminată prin conducta de evacuare, de o formă specială.

In timpul acestui proces (de centrifugare) produsul devine neted și totodată, prin menținerea vidului, liber de bule de aer. Capacitatea acestui aparat este de cca 450 kg/minut.

Site și filtre. Sitele și filtrele se întrebuințează curent în fabricația unsorilor consistente. Trecerea unsorilor prin acest aparat are de scop îndepărtarea particulelor solide de săpun și a diferitelor impurități mecanice din baze, grăsimi sau uleiuri minerale.

Scanned with OKEN Scanner

Tipul cel mai comun şi simplu îl constitue sitele în formă de disc ce se fixează între flanşe, la conductele de descărcare ale malaxoarelor, în dispozitivele automate de umplut sau direct în ambalaje. Finețea sitelor depinde de tipul de unsoare consistentă fabricată şi anume pentru unsori moi şi subțiri se întrebuințează

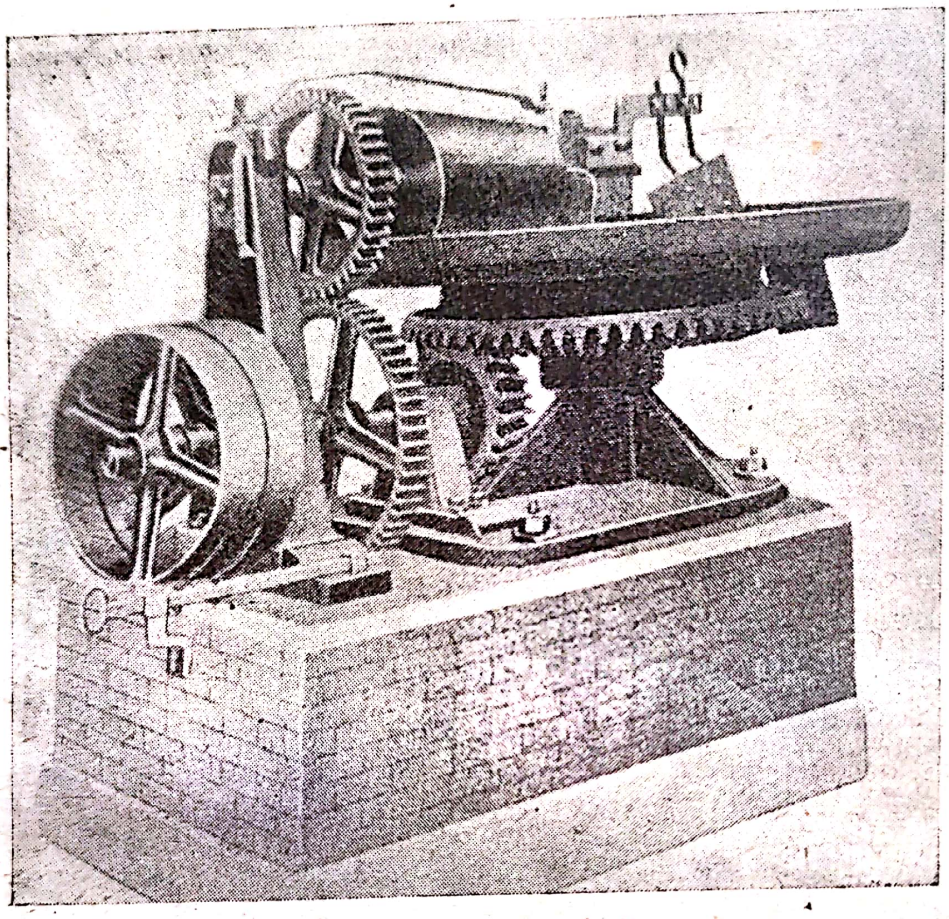


Fig. 45. Valț cu taler rotativ

site mai fine decât pentru unsorile consistente. Diametrii ochiurilor variază până la maximum 1 mm. La anumite perioade se scot sitele şi se curăță de impurități pentru a nu se înfunda.

Alt tip de site îl constitue sitele cilindrice. Se poate folosi o singură sită sau două, sita către interior având ochiurile ceva mai mari decât sita către exterior. In unele instalații mai moderne se întrebuințează unități de filtre alcătuite din site prevăzute cu dispozitiv de curățire în formă de spirală, ce prezintă avantajul de a împiedeca înfundarea sitelor, prin aceea că evacuează impuritățile în afara spațiului de filtrare.

Filtrele de curățire constau în principiu din mai multe site plane, cu ochiuri de diferiți diametri. Tipul cel mai obişnuit are

Scanned with OKEN Scanner

o capacitate de filtrare de 65···110 kg/minut. Filtrele se recomandă în special pentru îndepărtarea particulelor de var și săpun din unsorile destinate sistemului de ungere cu presiuni mari.

O unitate de filtre este alcătuită în esență dintr'un cilindru metalic cu capac, în care este montată o baterie de filtrare compusă din discuri suprapuse (cu orificii de 0,2 mm) între care sunt prevăzute dispozitive de curățire, acționate manual sau mecanic cu ajutorul unui motor electric. In acest caz, vitesa axului acestor dispozitive se reglează la 1 tură/minut. La partea superioară se află două deschideri laterale pentru intrarea unsorii, respectiv ieșirea ei din filtre, iar la fund o deschidere pentru eliminarea impurităților. In cazul unsorilor, pentru o curățire eficace se recomandă îndepărtarea capacului (fig. 46).

Un filtru de acest tip de 2'' poate prelucra până la 1500 kg unsoare/oră, dacă este menținut curat.

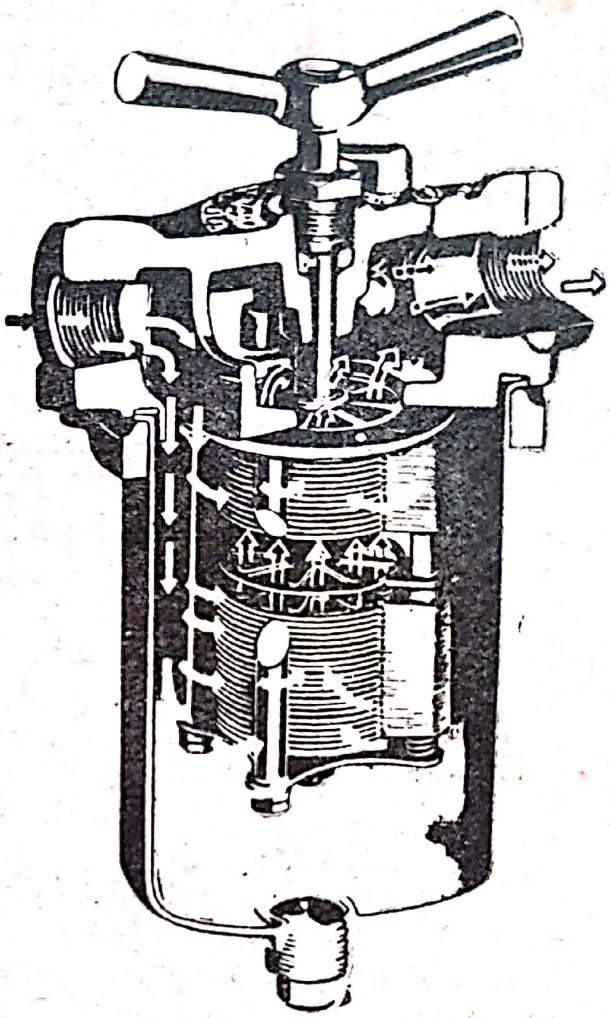


Fig. 46

g) *Instalațiile de manipulare a materiilor prime*

Materiile prime intră în fabricile de unsori consistente în cisterne sau butoaie când sunt lichide, în saci sau butoaie când sunt solide. Ele trebue depozitate și manipulate apoi cât mai ușor pentru încărcarea vaselor în care se fabrică unsoarea consistentă.

Uleiurile minerale sosesc în cisterne și butoaie și se depozitează în rezervoare din tablă de fier, nituite sau de cele mai multe ori sudate. Se întrebuințează uneori un sistem de uscare cu clorură de calciu în rezervoarele de stocare. Toate conductele, în instalațiile moderne, sunt sudate. Uleiurile se pompează dela cisternă sau din butoaie direct în rezervoare.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru dozarea uleiurilor minerale necesare fabricației se întrebuințează fie rezervoare mai mici, foarte exact calibrate volumetric și situate deasupra saponificatoarelor sau malaxoarelor, fie mici rezervoare, așezate pe un cântar. Acesta este montat pe niște șine deasupra malaxoarelor sau autoclavelor și uleiul se toarnă în el până la greutatea necesară, lăsându-l apoi să curgă din acest mic rezervor în vasul de fabricație. De obiceiu se întrebuințează două asemenea rezervoare, unul umplându-se pe când celălalt se golește.

Uleiurile vegetale sosesc tot în cisterne sau butoaie și suportă aceleași manipulări ca și uleiurile minerale. La construirea rezervoarelor pentru uleiuri vegetale trebue însă ținut seama că acestea pot avea o aciditate liberă, care va ataca vasele în care sunt depozitate. De aceea se va căuta ca rezervoarele pentru grăsimi și uleiuri să fie construite din metale neatacabile.

Grăsimile animale și vegetale vin în fabrică în butoaie sau saci. Butoaiele pot fi deșertate topind materialul cu abur direct și lăsându-l să curgă într'un rezervor. In acest caz rezervoarele pot fi situate la ultimul etaj al clădirii sau la parter. Când materialul vine în saci, aceștia se pot turna și topi, direct în rezervor. Materia grasă topită se va doza mai ales prin cântărire. Conductele de încărcare trebue să aibă manșoane de încălzire cu abur, ca materialul să nu congeleze în ele.

Laptele de var sau hidroxidul de calciu în praf se va doza de asemenea cu multă atenție, cel mai bine prin cântărire, cunoscând bine și conținutul în hidroxid de Ca al laptelui sau prafului. Soluția de sodă caustică se poate determina fie volumetric, fie gravimetric; soda caustică în solzi sau topită, gravimetric.

Toate aceste ingrediente e bine să fie depozitate la etajele superioare ale fabricii și să ajungă la vasele de fabricație prin conducte sau pâlnii (tremii).

Uneori hidroxidul de Ca în praf se amestecă într'un mic malaxor cu o cantitate de uleiu mineral și se adaugă astfel în saponificatoare.

Pentru ingredienții în praf (materiale de umplutură, grafit, var, etc.) este bine a avea un malaxor bine închis, în care praful să ajungă direct din ambalaje prin pâlnii speciale.

La unele instalații, cantitățile de ingrediente prescrise în rețetele de fabricație sunt cântărite cu ajutorul unei tremii atârnate de un cântar susținut de o șină montată deasupra malaxoarelor. La altele, ingredientele sunt pompate direct în autoclav, respectiv malaxor, cantitățile fiind indicate de un aparat montat în con-

Scanned with OKEN Scanner

ducta de alimentare a cazanului, imediat lângă acesta, sau de reperele cazanelor marcând anumite nivele.

Soluţiile de sulfaţi de aluminiu, magneziu, zinc se prepară de asemenea separat şi se dozează de preferinţă gravimetric.

Hidroxizii de Ba, Ca, Sr se primesc de obiceiu în flacoane şi se adaugă fie direct în saponificatoare, fie disolvându-le întâi în puţină apă.

Pompe. Pompele cele mai adecvate pentru unsorile consistente sunt acelea rotative. Unul din cele mai apreciate tipuri îl constitue pompa cu sector compus din trei elemente, deoarece se poate regla cu uşurinţă pentru diferite volume.

In general, pompele întrebuinţate variază ca mărime dela 2" la 4".

O pompă de 2" are un debit de 190 l/min lichid şi 76···114 l/min unsoare consistentă.

Pentru pompa de 2" este necesar un motor de 5 CP, iar pentru cea de 4" un motor de 15···20 CP.

Pentru întrebuinţări intermitente se recomandă pompele portative fixate la un suport cu rotile. Conductele respective de intrare şi ieşire sunt prevăzute cu dispozitive, care asigură o cuplare bună, ce se poate realiza într'un timp scurt.

h) *Aparate pentru oxidarea uleiurilor vegetale*

Cazanul pentru oxidarea uleiurilor vegetale (fig. 47/b) este un vas cilindric cu fundul construit de obiceiu din tablă de 13 mm şi prevăzut cu două flanşe cu şurub de 2", pentru intrarea şi ieşirea aburului. Pereţii vasului sunt din tablă de 7 mm. Diametrul vasului este de cca 2500 mm, iar înălţimea de 1500 mm. La aproximativ 1100 mm deasupra fundului, care în mijloc are o adâncitură, este fixat pe manta un racord, cu dublă flanşă, de 200 mm diametru interior, care este legat de o parte cu un compresor şi de alta cu ţevăria din vas pentru suflarea aerului. La cca 30 cm depărtare de pereţi se află o serpentină de aburi de 51 mm diametru interior, aşa că încălzirea vasului se face şi pe la fund şi prin serpentină. Vasul mai are o armatură pentru un termometru sau un termoelement şi un ventil de siguranţă la al doilea fund.

Este bine ca al doilea fund ca şi serpentina să fie prevăzute şi pentru apă de răcire. Apa şi aburul din acestea este preferabil să iasă din vas numai prin mijlocirea unui ventil; oalele de condensaţie se vor evita, pentru a nu da loc la şocuri în conducte.

Aerul cu care se suflă uleiul trebue să fie foarte fin divizat. Aceasta se obţine aducând aerul comprimat printr'un sistem de ţevi aşezate la cca 20 cm peste fundul vasului şi care au la partea inferioară găuri de 4 mm. Distribuirea aerului comprimat se

Scanned with OKEN Scanner

poate face (ca în fig. 47/a) printr'o cutie de metal ermetic închisă în părţile laterale şi deasupra şi având doar găuri de 4 mm la partea inferioară şi legătură de 2" cu ţevile. Lungimea acestei cutii este aproape cât diametrul vasului, iar lăţimea de 22 cm. Când după un timp mai îndelungat de lucru, găurile cutiei sau ale ţevilor se astupă prin bucăţele gelatinoase sau răşinoase provenind din oxidarea uleiului, ele se pot îndepărta prin ardere sau frecare cu o perie de sârmă.

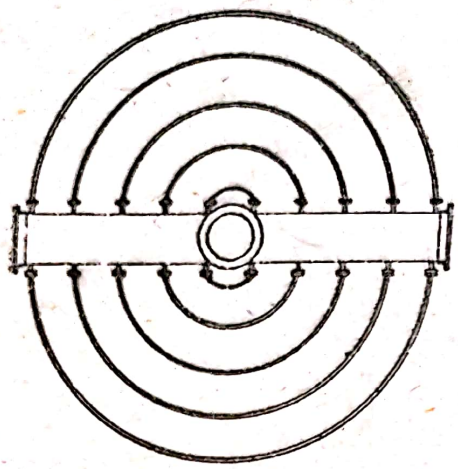


Fig. 47/a

Peste acest vas se prevede totdeauna un capac conic, cu un tub larg care este legat de un coş cu tiraj bun sau în care se plasează un ventilator eficace. Pentru cazul când gazele degajate ar antrena părticele de uleiu, ele vor fi trecute printr'un basin cu puţină apă

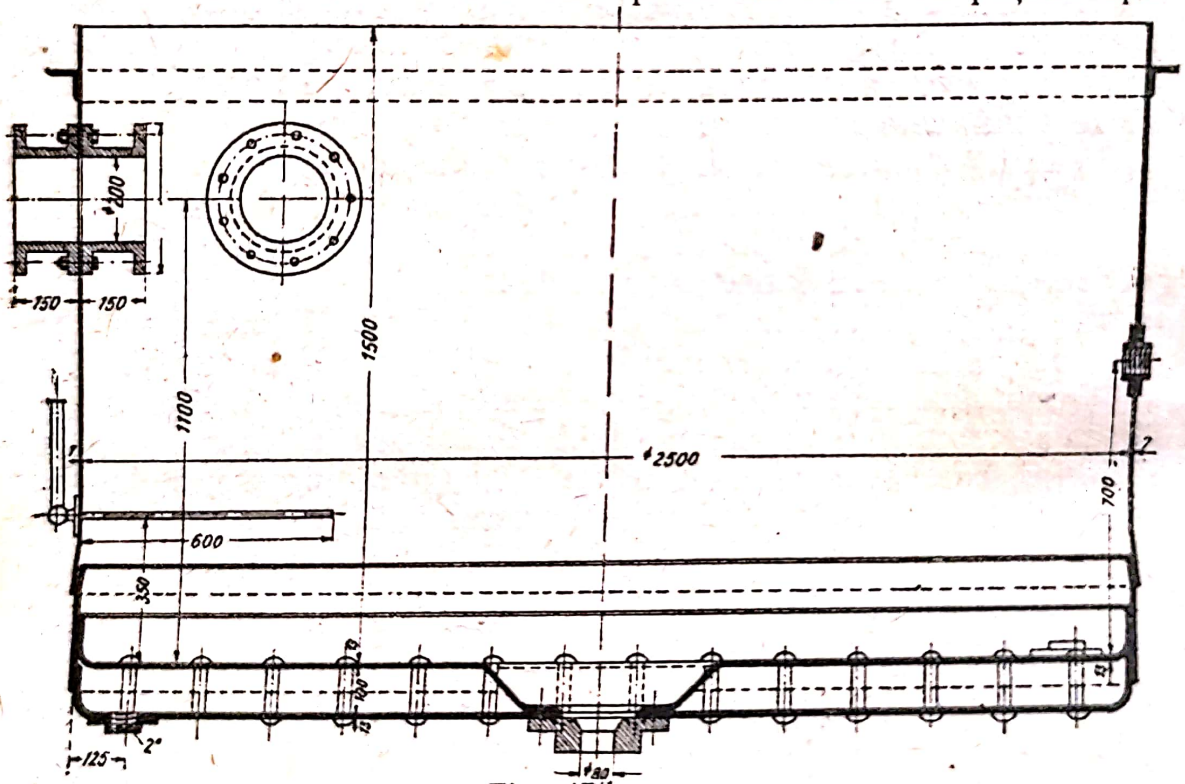


Fig. 47/b

în care părţile mai grele se condensează şi gazele uşoare sunt trimise fie la coş, fie la un cuptor de încălzire, unde sunt arse.

Compresorul trebue să aibă un debit de cel puţin 24 m³ aer/minut. La intrarea în cazanul de oxidare, la racordul de 200 mm, există o ramificaţie de 100 mm prin care se poate da

Scanned with OKEN Scanner

drumul unei părți din aer și regla astfel debitul, fără a umbla la compresor.

Vasul descris mai sus poate avea și altă formă sau dimensiuni; cele arătate corespund unei producții de 2500···3000 kg uleiu oxidat pe zi.

i) *Aparat pentru polimerizarea uleiului de ricin*

Cazanul în care se face polimerizarea este un vas cilindric închis din tablă de fier sau, și mai bine, din metal inoxidabil; el este încălzit fie cu foc direct și atunci este zidit într'un cuptor, fie cu apă sub presiune, circulând în circuit închis. Țevăria pentru aparatul de circulație a apei încălzite sub presiune este îngropată într'o masă metalică turnată, care formează însăși pereții cazanului. Circuitul apei trece printr'un cuptor situat de obiceiu sub cazanul de polimerizare; apa încălzită în cuptor circulă prin curenți ascendenți, fără intervenția vreunei pompe.

Cazanul de polimerizare, fie cu foc direct, fie cu încălzire cu apă sub presiune, este legat la o pompă de vid. Intre cazan și pompă se intercalează unul sau mai multe răcitoare, pentru recuperarea distilatului.

Cazanul este prevăzut cu mano-vacuumetre și pirometru.

j) *Prepararea laptelui de var*

Pentru prepararea laptelui de var se întrebuințează în URSS și la noi în țară, un var de construcție, în care conținutul de CaO este uneori sub 90%. De aci se vede că varul este sursa principală a impurităților mecanice din unsoare și deci procesul de pregătire și îmbogățire a laptelui de var, sau a prafului de var, capătă o importanță deosebită.

Pentru prepararea laptelui de var se stinge varul în bulgări, turnând o cantitate, gravimetric egală, de apă. Varul se încălzește, bulgării se descompun în praf. Varul stins se diluează cu apă obținându-se lapte de var. Totuși, acest lapte mai conține particule de var, neomogene, după gradul de dispersie, de asemenea cretă, carbonați rămași nearși în procesul de preparare a varului nestins, particule de cvarț, etc. Este deci necesară încă o prelucrare a laptelui de var. De obiceiu acest lapte se trece prin site fine de minimum 100 de ochiuri la cm^2.

O metodă relativ simplă și sigură, întrebuințată în URSS, de a obține o suspensie fină de var stins, aproape fără impurități mecanice, constă în următoarele: după stingere, varul se diluează într'o cantitate de apă mult mai mare decât se cere pentru procesul de fabricare, formând o soluție mai diluată.

Scanned with OKEN Scanner

De obiceiu pentru prepararea solidolului se întrebuinţează un lapte de var de 15···20% concentraţie. In acest caz, prin diluare cu apă, se obţine întâi un lapte de var de 5%, care se pompează într'o coloană de decantoare. In această coloană se produce repede depunerea particulelor în suspensie, cele mai mari şi mai grele depunându-se mai repede, iar cele mai mărunte şi mai uşoare mai încet.

După 15···20 minute, în partea superioară a coloanei rămâne aproximativ o suspensie de 1% a hidroxidului de calciu fin dispersat. Particulele sale mai grele, ca şi cele ale cuarţului, varului, carbonatului, etc. se depun ca reziduu sau se mai găsesc în suspensie, în partea inferioară a coloanei. Printr'un robinet, care se găseşte la nivelul de aproximativ un sfert din înălţima decantorului, stratul superior este trecut într'o altă coloană, unde suspensia slab concentrată se lasă pentru o nouă depunere. După câtva timp tot varul se concentrează în partea inferioară a coloanei, iar în cea superioară rămâne apa de var, conţinând în soluţie cca 0,12% hidroxid de calciu. Această apă se scoate printr'un robinet special, iar suspensia de var din partea inferioară a coloanei, adusă la concentraţia necesară, se trece printr'o sită fină şi se pompează într'un amestecător special, de obiceiu orizontal, care se roteşte în jurul axei sale şi unde laptele de var se menţine în stare de suspensie omogenă (fig. 48).

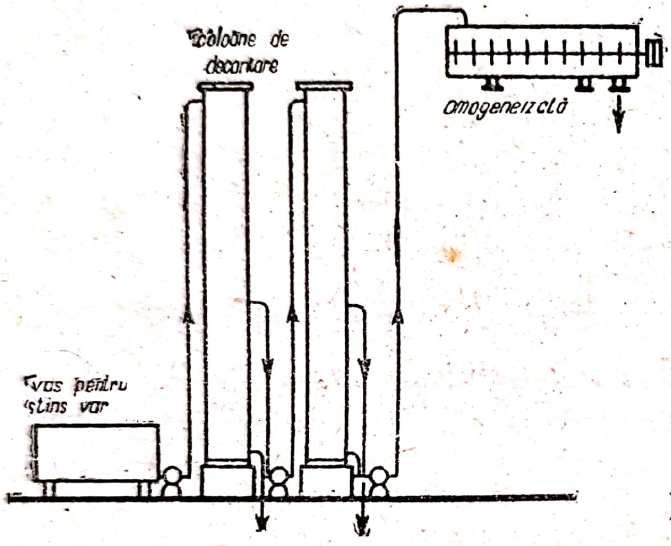


Fig. 48

k) *Prepararea varului-praf şi concentrarea pastelor de var*

In cazurile când o parte a procesului de preparare a unsorii consistente de calciu, sau chiar tot procesul, se face în autoclave, nu sunt de dorit excese mari de apă. In aceste cazuri, laptele de var se înlocueşte cu var-praf, stins, uscat, sau cu o pastă de var foarte concentrată.

Metoda cea mai raţională de preparare a unei asemenea paste constă în prelungirea procesului de decantare în a doua coloană, până la depunerea completă a întregului var suspen-

dat şi limpezirea apei deasupra reziduului. După scoaterea acestei ape, reziduul, reprezentând o masă păstoasă deasă, poate fi întrebuinţat direct pentru fierberea unsorii. Printr'o uscare îngrijită se poate obţine un var-praf destul de curat şi fin.

In cazurile când fabrica nu are coloane de decantare, prepararea pastei de var sau a prafului se poate face prin depunerea laptelui de var în orice rezervor sau vas. Totuşi, în practică, se întrebuinţează adesea aşa numita metodă uscată de preparare a prafului de var.

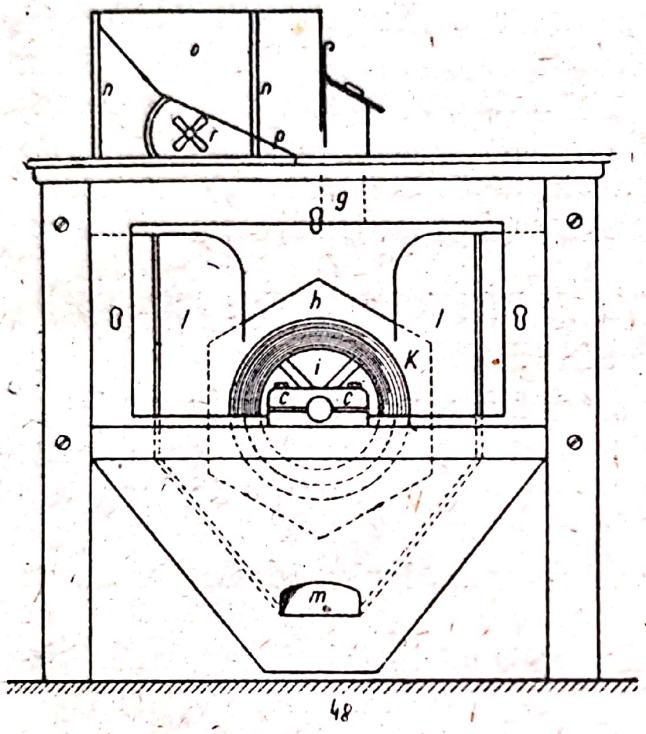


Fig. 49/a

In această metodă varul se stinge cu o cantitate mică de apă, pentru a se obţine un var uscat, stins şi fărâmicios, care se trece apoi printr'o serie de trioare cu site (fig. 49/a).

Triorul superior are site relativ mari, sub care se plasează site mai mărunte. Astfel, pe fiecare trior se opresc particule de volume diferite, iar prin triorul inferior cade în rezervor numai praf fin dispersat.

In loc de trioare se întrebuinţează uneori tambure înclinate, rotative, căptuşite cu site cu ochiuri de diametru diferit. Varul stins vine printr'un siloz, în partea superioară deschisă a tamburului şi prin rotaţie alunecă treptat în jos. Trecând apoi prin sitele fine, praful fin curge în cutii-rezervoare, iar prin cele mai groase curge un praf de var mai gros (fig. 49/b).

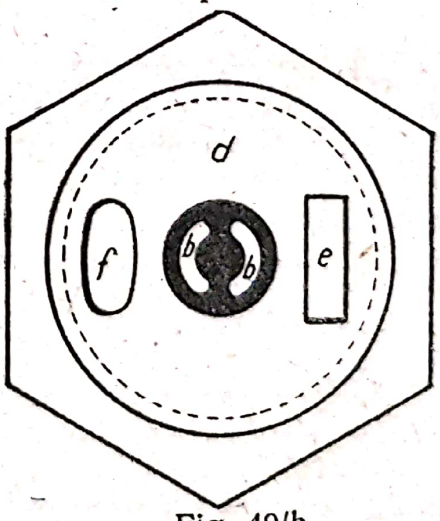


Fig. 49/b

Uneori sortarea varului se face prin suflarea lui printr'un tub, în lungul căruia sunt dispuse nişte buzunare (pungi); cu cât punga este mai îndepărtată, cu atât se depune în ea un var mai fin. Intrebuinţând metodele descrise mai sus, varul se sortează în calităţi, după gradul de dispersie, putând fi utilizat

pentru diverse scopuri: cel mai fin pentru prepararea unsorilor de calciu pentru mașini; cel de fineță intermediară pentru prepararea unsorilor mai puțin importante, de exemplu a unsorii de căruțe; iar cel mai mare — pentru alte nevoi, de exemplu pentru neutralizarea apelor acide reziduale, dacă ele există în fabrică.

Metodele de preparare ale prafului uscat, se soldează cu mai multe impurități mecanice decât metoda decantării. In acest ultim caz, operația cea mai complicată este uscarea. Totuși, în practică, uscarea nu este aproape niciodată necesară, deoarece paste dense bine concentrate se pot întrebuința aproape în toate cazurile unde este imposibilă sau nedorită întrebuințarea laptelui de var. Metoda „uscată" mai are și desavantajul că face aproape imposibilă evitarea impurificării aerului cu praf de var.

B. INSTALAȚII PENTRU FABRICAREA UNSORILOR CONSISTENTE

Proiectarea unei instalații pentru fabricarea unsorilor consistente

Problema proiectării unei fabrici, indiferent de specialitatea ei, prezintă două aspecte și anume: unul economic, iar altul tehnic.

Primul hotărăște locul de plasare, iar al doilea modul de construcție.

In cazul de față, al proiectării unei instalații pentru fabricarea unsorilor consistente, se pune problema unui preț redus de cost al:

— aprovizionării cu grăsimi și uleiuri grase;
— aprovizionării cu uleiuri minerale;
— transportului la locul de desfacere.

Acești factori au determinat uneori instalarea fabricilor de unsori consistente în incinta rafinăriilor de petrol, în centrele mari industriale, consumatori mari și continui, sau în imediata apropiere a acestora. Totuși, în mai toate țările, fabricile de unsori consistente s'au desvoltat și în alte centre, ca, de exemplu în centrele de fabrici de mașini și automobile sau chiar numai în centrele foarte populate, în care transporturile sunt foarte active.

Aspectul tehnic este schițat de următorii factori, ce trebue luați în considerație la proiectarea și construcția instalațiilor:

linii de garaj pentru primirea materiilor prime și expedierea produselor fabricate;

rezervoare de depozitare pentru uleiuri și grăsimi, hale pentru depozitarea ingredientelor solide, magazii adecuate pentru stocarea produselor finite;

Scanned with OKEN Scanner

cazane pentru generarea aburilor necesari în fabricație și furnizarea indirectă a energiei electrice;

alegerea potrivită a tipului de instalație pentru fabricarea unsorilor;

prevederi pentru desvoltarea în viitor a fiecărei secții.

Înainte de proiectarea propriu zisă a fabricii, se va trasa planul de situație, indicându-se exact dimensiunile terenului și vecinătățile. Ținându-se seama de existența sau posibilitățile de mutare a unei linii de garaj, se va schița poziția clădirii astfel ca să se poată realiza o eventuală mărire a fabricii. Planul clădirii fabricii se va întocmi în funcție de dimensiunile terenului prevăzut în acest scop. Dacă acesta este destul de mare, clădirea se poate întinde în plan, dacă nu, ea se va înălța în spațiu.

Astfel există fabrici cu un etaj până la cinci etaje. Tendința tehnicii moderne este de a se construi fabrici în etaje, astfel ca circulația materialelor să se facă prin cădere liberă. In acest fel se lucrează doar cu un strict necesar de pompe, se realizează economii de forță, respectiv de aburii necesari pentru acționarea acestora, și în plus circulația este mai sigură, neexistând riscul defectării pompelor și întreruperii fabricației.

La acest tip de instalații, rezervoarele de depozitare de materii prime, respectiv a materiilor grase și uleiurilor, sunt așezate la ultimul etaj. Ingredientele curg la malaxorul de saponificare sau autoclavul respectiv, dela acesta la malaxorul de răcire și apoi la aparatele de umplut, sau direct în butoaie.

Dacă rezervoarele sunt instalate în curtea fabricii, ele se vor prevedea cu serpentine de încălzire interioară, pentru a se putea manipula și în timpul iernii produsele ce se congelează.

Conductele se prevăd cu izolații sau mantale cu aburi. La unele fabrici rezervoarele sunt plasate la subsol.

La instalarea fabricilor trebue să se dea o deosebită importanță echipamentelor pentru depozitarea și manipularea materialelor.

De asemenea se vor prevedea și mijloace pentru înlăturarea pericolului de incendiu.

1. Descrierea unei instalații de fabricat unsori consistente de diverse tipuri cu o capacitate de producție de 10.000 t anual, lucrând în două schimburi.

Fabrica este instalată pe un teren de 10···15 000 m².

Instalațiile sunt montate într'o clădire cu subsol, parter și două etaje ce ocupă o suprafață de cca 1000 m².

Scanned with OKEN Scanner

Magazia de stocaj și de ambalaje goale este astfel așezată încât are o parte alăturată de fabrica propriu zisă, iar alta de linia de garaj. Spre părțile magaziei există un drum pentru mașini, astfel încât acestea să poată întoarce fără greutate. In anumite locuri, de jur împrejurul magaziei și fabricii, sunt rampe joase pentru a ușura transportul materiilor prime și expediția unsorilor.

Casa cazanelor este o construcție cu un singur etaj, conținând un cazan cu abur încălzit cu combustibil lichid sau gazos. In această construcție se mai găsește un preîncălzitor de uleiu de tip tubular obișnuit. Acest uleiu este folosit pentru încălzirea indirectă a malaxoarelor pentru unsori și a autoclavelor la temperaturi înalte.

Lângă fabrică sunt 20 de rezervoare cu capacități variind dela 50···80 000 l, destinate depozitării grăsimilor și uleiurilor minerale. Toate sunt prevăzute cu serpentine de încălzire pentru menținerea materialelor în stare lichidă pe timp friguros, când s'ar putea solidifica.

La subsol sunt așezate pompele pentru manevrarea lichidelor. Ele sunt acționate fiecare în parte de un motor electric care se poate pune în funcțiune fie dela etajul I, fie dela etajul II.

Parterul este rezervat umplerii ambalajelor, unui rezervor pentru deșeuri de 8···10 000 l și laboratorului. Tot aici se află instalațiile de omogeneizare și finisare, formate din filtre, site, valțuri omogenezatoare, etc.

Ambalajele sunt aduse în sala de umplere cu ajutorul benzilor de transport. După umplere, care se face de asemenea prin mijloace mecanice, ambalajele sunt transportate la magazia de stocaj sau la rampa de încărcare cu vagonete sau alte mijloace mecanice de transport.

Umplerea cutiilor se face cu ajutorul unei mașini mobile de umplut, care poate fi pusă în legătură cu oricare din malaxoare.

După închiderea cutiilor, care de asemenea se face automat, cutiile sunt transportate cu ajutorul unei benzi fie la magazia de stocaj, fie la secția de expediție.

La etajul II se află:

un cântar pe a cărui platformă este montat un rezervor dreptunghiular pentru cântărirea grăsimilor;

două rezervoare calibrate pentru măsurarea uleiurilor sau a amestecului de uleiuri;

două autoclave de câte 1500 l, având fiecare o conductă oscilantă prin care se descarcă conținutul autoclavului într'unul din cele trei malaxoare dela etajul I;

Scanned with OKEN Scanner

două cazane pentru dozarea ingredientelor pentru unsoarea de osii. Acestea trec apoi la etajul I, unde ingredientele sunt amestecate și trecute la o mașină automată de umplut cutii.

Tot la acest etaj sunt stocate materiile anorganice de saponificare (var în praf, hidrat de sodiu, hidrat de bariu sau litiu, în fulgi sau cristale, etc.). De asemenea aici se face dozarea acestor materiale și amestecarea lor cu apă sau cu uleiu mineral, după tipul de fabricație, în vase adecvate de 500···1000 l capacitate, situate deasupra autoclavelor.

De aici materialele dozate și eventual amestecate se distribue direct prin conducte la cele două autoclave sau, în cazul saponificării în vase deschise, la malaxoarele dela etajul I.

Dozarea materialelor în stare de praf fin se face în vase închise sau în camere separate prevăzute cu exhaustoare.

La etajul I se află:

2 malaxoare de câte 6000 l cu manta pentru încălzire cu aburi:

4 malaxoare de 4000 l cu manta pentru încălzire cu aburi;

2 malaxoare de 4000 l fără manta, încălzite direct cu combustibil lichid sau gazos;

1 malaxor de 800 l fără manta, încălzit direct cu combustibil lichid sau gazos;

3 malaxoare pentru fabricarea unsorilor de osii;

1 autoclav de 1200 l;

9 rezervoare de 3500 l pentru măsurarea uleiurilor.

Toate malaxoarele sunt utilate cu agitatoare cu palete și cuțite de raclare. Agitatoarele sunt acționate de motoare electrice cuplate direct prin reductori de vitesă.

Malaxoarelor încălzite cu foc direct le corespunde câte un motor cu vitese multiple, deoarece în aceste cazane se prelucrează unsori pe bază de săpun de sodiu cu viscozitate foarte variabilă la diverse temperaturi. Deasupra fiecărui malaxor se află montată o pâlnie cu burlan de comunicație cu exteriorul pentru colectarea vaporilor și fumului produs în timpul lucrului.

Ventilația este asigurată de exhaustoare. Conducta principală de aspirație — ventilație este prevăzută cu un separator destinat captării uleiului condensat.

Conductele de descărcare ale malaxoarelor sunt utilate cu site metal cu 60···100 de ochiuri/țol.

Incărcarea și acționarea malaxoarelor și a autoclavelor respective se face dela oricare din etaje. Dirijarea operațiunilor de fabricare se face ușor, deoarece de o parte și de alta a malaxoarelor încetează platforma despărțitoare între etaje. Comunicarea între acestea se face printr'un ascensor.

Scanned with OKEN Scanner

Instalaţiile cele mai moderne pentru fabricarea unsorilor consistente au încălzirea autoclavelor şi malaxoarelor de evaporare asigurată prin uleiu încălzit la temperatura necesară tipului de unsoare în fabricaţie. Aceste instalaţii se caracterizează prin uşurinţă în lucru şi au şi proprietatea de a putea produce diferite tipuri de unsori. De asemenea pot produce şi unsori cu punct de

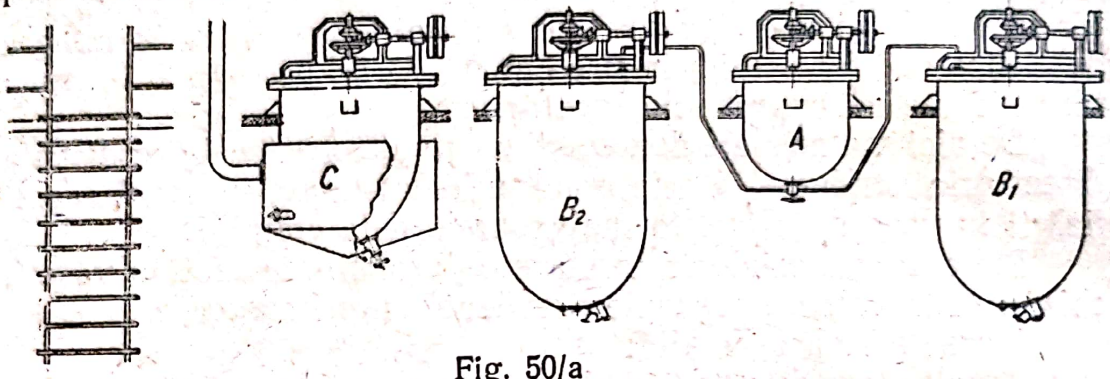


Fig. 50/a

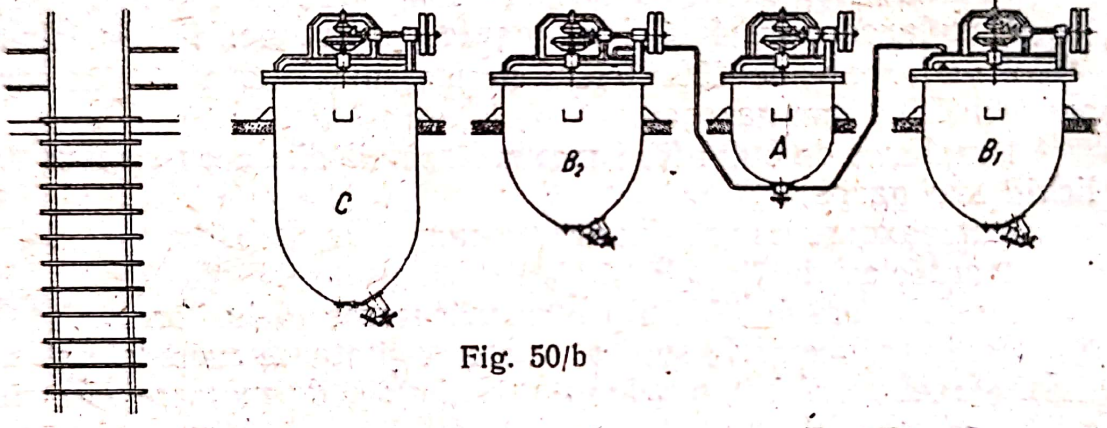


Fig. 50/b

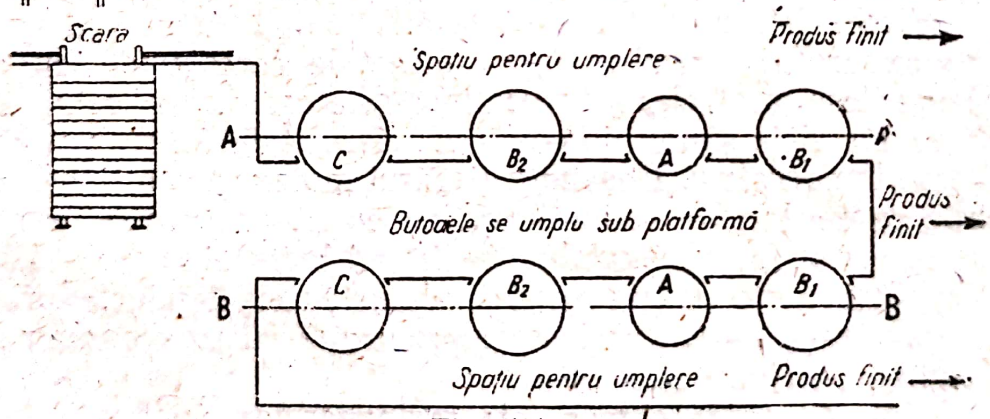


Fig. 50/c

topire ridicat. Prin aceste avantaje sunt superioare instalaţiilor cu încălzire cu abur.

Temperatura unsorii se ia cu un termocuplu (cuplu termoelectric), care faţă de termometru prezintă avantajul de a indica temperatura rapid şi la distanţă.

Scanned with OKEN Scanner

Malaxoarele, bine înțeles afară de cele cu încălzire directă sau cu circulație de uleiu, pot funcționa și ca răcitoare, atunci când în mantaua lor se introduce apă rece în loc de abur.

Unele unsori de aluminiu se răcesc chiar în malaxorul în care s'au fabricat. Pentru acest tip de unsori instalația este înzestrată cu un malaxor cu manta pe toată înălțimea.

Malaxoarele funcționând și ca răcitoare sunt astfel instalate ca partea inferioară a lor cu dispozitivele de descărcare să se găsească la parter pentru umplerea directă a ambalajelor (fig. 50 a, b, c).

2. Instalație de fabricație continuă a unsorilor consistente

Pentru *unsorile pe bază de săpun de calciu* s'au construit sisteme continue de fabricație.

Săpunul se fabrică pe șarje în mai multe autoclave de cca 1000 kg capacitate. Unul din aceste autoclave are întotdeauna o șarjă de săpun gata, astfel că săpunul se scoate în mod continuu

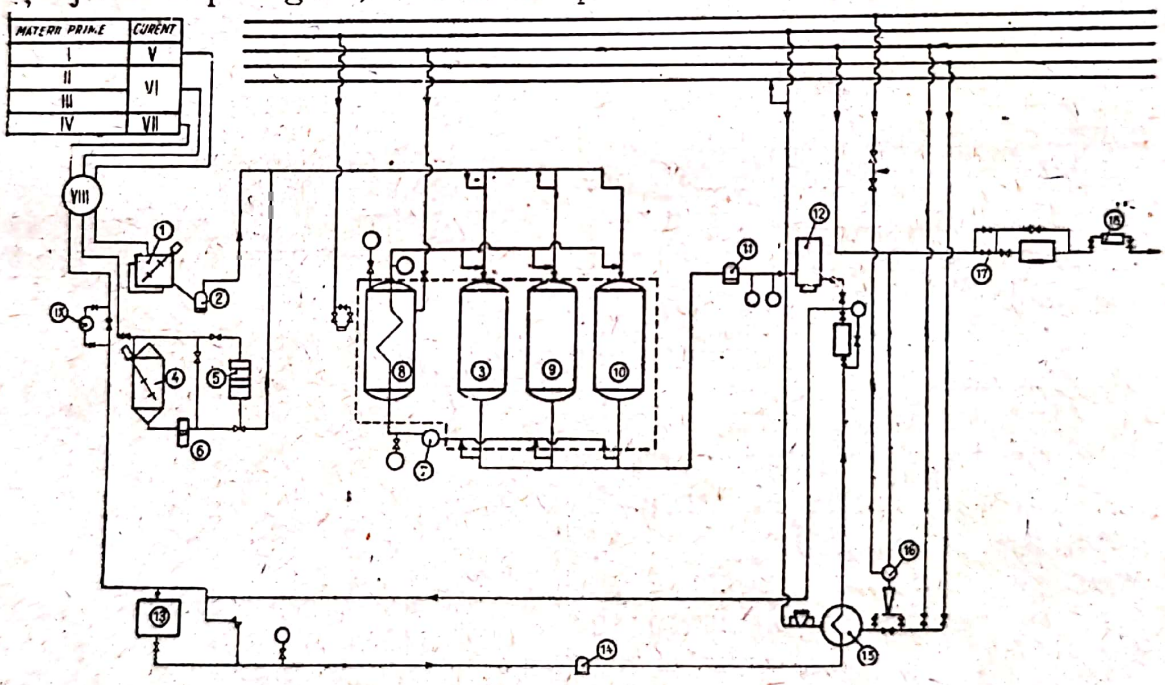


Fig. 51

I. Grăsime de porc; II. Acizi graşi etc. III. Hidroxid de calciu şi apă; IV. Catalizator de saponificare şi uleiu subțire; V. Curentul de grăsime; VI. Curentul de suspensie de hidroxid de calciu; VII. Curentul de uleiu; VIII. Pornirea; IX. Măsurător de uleiu. — 1. Recipient de măsurare pentru grăsimi, cca 750 l; 2. Pompă; 3. 8. 9. 10. Retorte de reacție; 4. Amestecător pentru emulsia varului; 5. Amestecător; 6. Pompă; 7. Pompă de recirculare cu manta de aburi; 11. Pompă pentru măsurarea admisiunii de săpun; 12. Amestecător dispersor; 13. Rezervor pentru amestecarea uleiurilor; 14. Pompă pentru măsurarea admisiunii de uleiu; 15. Schimbător de căldură pentru uleiu; 16. Termometru înregistrator; 17. Ventil de contra presiune; 18. Viscozimetru de presiune pentru măsurarea consistenței. — Randament de producție: 1600 kg/h. — Temperatura 77...94°C

Scanned with OKEN Scanner

din autoclave, alternativ. Cu ajutorul unei pompe duplicate se trece baza de săpun printr'un debitometru într'un dispersor, în care se aduce în acelaşi timp un curent de uleiu măsurat şi unde se formează unsoarea. Dispersorul este prevăzut cu palete atașate la un arbore care face 3600 de rotaţii pe minut şi cu bare fixe cu interstiţii reduse, astfel că materialul este şi divizat şi amestecat. In afară de aceasta, materialul este supus şi unei recirculări (fig. 51).

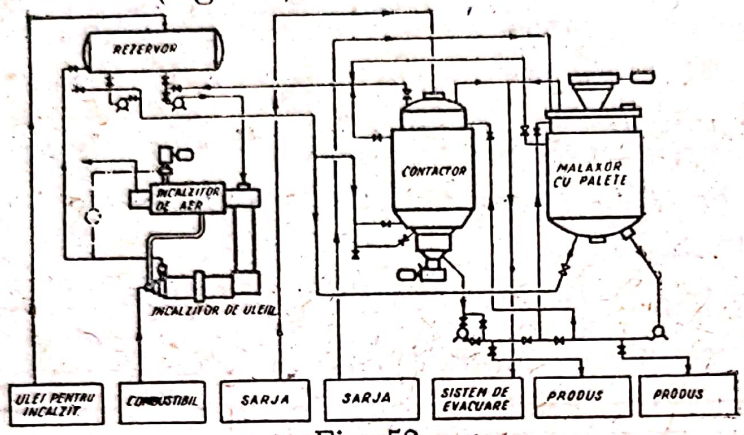


Fig. 52

Pentru multe unsori, fie că ele sunt răcite în tăvi, fie că sunt amestecate spre răcire, se impune omogeneizarea lor. Un dispersor ca cel arătat mai sus se poate întrebuinţa şi pentru omogeneizare ca şi pentru desaerare.

Pentru *unsorile de sodiu* nu s'au experimentat încă sisteme continue de fabricaţie, însă în sistemul din fig. 52 timpul de fabricaţie se scurtează la 2½ ore. Unsoarea făcută sub presiune în autoclav se deshidratează complet în vid şi se recirculă prin autoclav pentru o mai bună omogeneizare.

In fig. 53 se arată o instalaţie pentru fabricarea *unsorilor de protecţie,* foarte eficientă. Ea este compusă dintr'o serie de vase de măsurare pentru materii prime, un saponificator cu amestecare cu aer prevăzut cu manta de încălzire, un tambur de răcire pentru unsoare gata, un transportor cu melc şi un sistem de valţuri pentru omogeneizare.

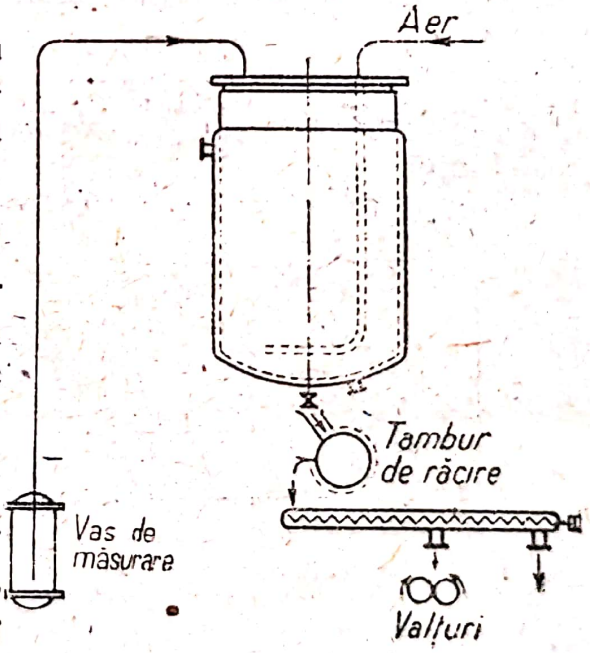


Fig. 53

Pentru multe unsori, fie că ele sunt răcite în tăvi, fie că sunt amestecate spre răcire, se impune omogeneizarea lor. Un dispersor ca cel arătat mai sus se poate întrebuinţa şi pentru omogeneizare ca şi pentru desaerare.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VII

FABRICAȚIA UNSORILOR CONSISTENTE

Am văzut la Capitolul IV „Structura unsorilor consistente", că sub denumirea de unsori consistente pot fi considerate toate materialele de uns care formează un sistem coloidal și au proprietăți ale substanțelor coloidale.

Principalii componenți ai unsorilor consistente sunt:

I. Uleiurile minerale, săpunurile de Na, K, Ca, etc. ale acizilor grași superiori și apa.

II. Uleiurile minerale și hidrocarburile solide (parafină, cerezină, ceruri, etc.).

Vom vedea pe rând fabricația acestor două categorii de unsori.

In cazul unsorilor pe bază de uleiuri minerale și săpunuri, sunt două tipuri de sisteme coloidale, în funcție de săpunul întrebuințat:

1. Săpunurile alcaline, care micșorează tensiunea superficială a apei mai mult decât pe aceea a uleiului și a căror suprafață de separație se întinde convex către apă. Ele vor forma emulsii de tip uleiu în apă și unsoarea va fi hidrofilă, faza exterioară fiind săpunul.

2. Săpunurile alcalino-pământoase și ale metalelor ușoare (Al, Zn) sau grele (Pb), care micșorează tensiunea superficială a uleiului mai mult decât a apei și întorc spre aceasta o suprafață concavă. Acestea vor forma emulsii de tip apă în uleiu și unsorile respective vor fi hidrofobe, faza exterioară fiind uleiul.

Se reamintește că unsorile pe bază de săpunuri alcaline au în general o structură fibroasă și săpunul păstrează încă puțină apă adsorbită, chiar la temperaturi înalte și chiar când ea nu se poate determina analitic. Totuși, unsoarea de sodiu fără apă există; atunci când temperatura de fabricație trece de 230···250°C, unsoarea obținută este anhidră și are o structură moale, untoasă și un punct de topire foarte înalt.

Scanned with OKEN Scanner

Unsorile de calciu sunt de altă natură coloidală decât unsorile de sodiu. Am văzut că, pentru ca sistemul coloidal să se menţină, unsorile de Ca trebue să conţină o cantitate minimă de apă, care formează stabilizatorul sistemului. Această cantitate de apă necesară sistemului este foarte mică: 0,2···0,7%; pe lângă această apă necesară sistemului coloidal, se mai găseşte de obiceiu în unsorile de Ca şi o cantitate mai mare de apă (2···5%, câte odată chiar 6%), care constitue numai o impuritate mecanică şi este împrăştiată în unsoare în picături vizibile la microscop.

Unsorile pe bază de săpunuri de Al, Zn, Pb sunt de asemenea dispersiuni de săpun metalic în uleiu, ca fază exterioară. Ele sunt hidrofobe, au însă proprietatea de a fi stabile chiar când apa lipseşte cu totul din sistem.

In cele ce urmează se va studia modul de fabricaţie al unsorilor consistente, analizând factorii care au o importanţă la obţinerea unui produs de calitate.

Vom studia succesiv:

I. Unsorile antifricţionale.
II. Unsorile de protecţie şi conservare.
III. Unsorile care măresc frecarea.
IV. Uleiurile şi unsorile de răcire.
V. Unsorile cu întrebuinţări speciale.

I. FABRICAŢIA UNSORILOR ANTIFRICŢIONALE

A) Fabricaţia unsorilor de calciu

Unsorile consistente fabricate pe bază de uleiuri minerale şi săpunuri ale metalelor alcalino-pământoase sunt constituite aproape în totalitatea lor pe bază de săpunuri de calciu. Săpunurile de Ba şi Sr se utilizează într'o oarecare măsură; până astăzi însă nu au intrat adânc în practica ungerii.

La fabricarea unsorilor consistente, procedeul uzual întrebuinţat pentru prepararea săpunurilor de calciu îl constitue saponificarea directă cu var fie a grăsimilor neutre, fie a acizilor graşi respectivi.

Scanned with OKEN Scanner

Primul proces, după toate probabilităţile, are loc în trei faze, trecând prin tri-, di- şi monogliceride.

Mono şi distearina precum şi mono- şi dioleina sunt emulgatori mai buni decât trigliceridele respective şi în prezenţa lor se obţin săpunuri de calciu mai stabile, mai ales când conţinutul în alcalii liberi nu este prea mare. In cazul saponificării grăsimilor neutre, glicerina se menţine în compoziţia produsului finit, afară de unele procedee mai vechi de fabricaţie, când glicerina se spală afară din săpunul de calciu.

1. Reacţii specifice

Iată reacţiile specifice saponificării cu grăsimi neutre:

1) $$\begin{array}{l} CH_2O(C_{18}H_{35}O) \\ | \\ 2\ CHO(C_{18}H_{35}O) \\ | \\ CH_2O(C_{18}H_{35}O) \end{array} + Ca(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ 2\ CHO(C_{18}H_{35}O) \\ | \\ CH_2O(C_{18}H_{35}O) \end{array} + (C_{17}H_{35}COO)_2Ca$$

tristearină — hidroxid de calciu — distearină — stearat de calciu

2) $$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ 2\ CHO(C_{18}H_{35}O) \\ | \\ CH_2O(C_{18}H_{35}O) \end{array} + Ca(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ 2\ CHOH \\ | \\ CH_2O(C_{18}H_{35}O) \end{array} + (C_{17}H_{35}COO)_2Ca$$

distearină — hidroxid de calciu — monostearină — stearat de calciu

3) $$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ 2\ CHOH \\ | \\ CH_2O(C_{18}H_{35}O) \end{array} + Ca(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ 2\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + (C_{17}H_{35}COO)_2Ca$$

monostearină — hidroxid de calciu — glicerină — stearat de calciu

Când materiile prime sunt acizi graşi şi var hidratat (hidroxid de calciu), procesul este o simplă neutralizare.

$$2\ C_{17}H_{35}COOH + Ca(OH)_2 = (C_{17}H_{35}COO)_2\ Ca + 2H_2O$$

acid stearic — var hidratat — stearat de calciu — apă

La temperaturi de 35···65°C, reacţia se produce repede.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA VI

CANTITATEA DE ALCALII PENTRU SAPONIFICAREA TEORETICĂ A PRINCIPALELOR MATERII GRASE

Diferite substanțe saponificabile	Cifre de saponificare mg KOH/g	Procente în greut. de sodă caustică 98% NaOH (0,72 · cif. sap.)	Procente în greut. var hidratat 72% CaO (0,694 · cif. sap.)
Uleiu de rapiță	173	12,6	12,0
Uleiu de ricin	180	13,1	12,5
Uleiu din untură de porc	195	14,2	13.6
Uleiu de seu	193	14,0	13,4
Uleiu de porumb	190	13,8	13,2
Uleiu de bumbac	195	14,2	13,5
Uleiu de soia	192	14,0	13,3
Seu de vită	195	14,2	13,5
Grăsimi de cal	196	14,3	13,6
Uleiu de pește, hidrogenat	193	14,0	13,4
Uleiu de balenă	140	10,2	9,7
Ceară de albine	89	6,5	6,2
Lanolină	130	9,5	9,0
Spermanțet	130	9,5	9,0
Acid oleic	195	14,2	13,5
Acid stearic	205	15,7	14,9
Acizi grași din lână	203	14,8	14,1
Colofoniu	175	12,7	12,2
Uleiu de colofoniu	90	6,5	6,2

2. Vitesa reacțiilor

Vitesa reacțiilor este mărită prin adaus foarte redus de diferiți catalizatori, adică substanțe care favorizează reacția, însă nu iau parte integrantă la ea.

S'a constatat că soda caustică în proporții mici prezintă de asemenea o acțiune catalitică atribuită ionului hidroxil. Efectele acestea sunt proporționale cu concentrația ionilor OH. Un adaus de 0,22 g NaOH la 45 kg grăsime are tendința de a mări atât vitesa cât și randamentul reacției.

Scanned with OKEN Scanner

3. Factorii care influenţează caracteristicele unsorilor de calciu

In tabela VI s'au specificat cantităţile teoretice de var necesare pentru saponificarea diferitelor grăsimi şi uleiuri. Practic însă, la aceste cantităţi se va calcula un mic exces mai ales pentru fabricaţia în vase deschise, pe de o parte pentru ca vitesa reacţiei să fie mai mare, iar pe de alta ca randamentul să fie mai bun. Cantităţile de var întrebuinţate la prepararea săpunului sunt în strânsă legătură cu punctele de picurare ale unsorii respective şi anume:

— lipsa de var scade punctul de picurare;

— excesul de var ridică punctul de picurare.

Astfel, prin simpla variaţie a cantităţilor de var, deşi celelalte ingrediente se menţin constante, se pot obţine unsori cu caracteristice diferite (punct de picurare şi consistenţă).

Un exces mare de alcalii trebue întotdeauna evitat, deoarece strică omogeneitatea unsorii, produce separări de uleiu şi chiar descompunerea completă a sistemului.

Unsorile fabricate în autoclav pot fi complet neutre şi cu o stabilitate optimă.

Dacă procentul de hidroxid de calciu este mai mic decât cel necesar pentru neutralizarea completă a acizilor graşi, se obţin unsori transparente şi moi. Nu se poate însă lăsa un procent mare de acizi graşi liberi, din cauză că unsoarea devine corozivă faţă de metalele cu care este în contact şi de asemenea din cauză că o unsoare cu aciditate mare liberă nu este stabilă.

Când procentul de hidroxid de calciu este cel necesar pentru exacta neutralizare a acizilor graşi, se obţine o unsoare de consistenţă normală pentru procentul de săpun întrebuinţat, iar condiţiile de stabilitate sunt optime în cazul când unsoarea s'a fabricat şi răcit cu atenţie.

Când hidroxidul de calciu este în mic exces faţă de cantitatea necesară pentru exacta neutralizare a acizilor graşi, consistenţa este mai mare, punctul de picurare ceva mai înalt decât cel normal; pentru ca stabilitatea să fie sigură, este bine ca aceste unsori să aibă un procent minimal de apă ceva mai mare decât cel stabilit pentru unsoarea neutrală. Acest mic exces de hidroxid de Ca ce se poate întrebuinţa este de cca 3···6% (faţă de cantitatea de var CaO necesară). Un exces mai mare trebue evitat, deoarece el aduce cu sine pericolul de separare a uleiului şi instabilitatea unsorii.

Scanned with OKEN Scanner

a) *Procentul de săpun și natura acizilor grași*

Punctul de picurare al unsorilor de Ca variază între 55···110°C; el depinde în primul rând de natura acidului gras întrebuințat, apoi de procentul de săpun în unsoare. O foarte mică variație a punctului de picurare o mai poate provoca și viscozitatea uleiului mineral întrebuințat, precum și procentul de apă și modul în care s'a condus fabricația unsorii.

Pentru același procent de săpun, uleiurile vegetale dau un punct de picurare mai coborît decât grăsimile animale sau uleiurile vegetale hidrogenate; deci punctul de topire al sistemului este în funcție de gradul de saturare al acizilor grași. Pentru același grad de neutralizare cu $Ca(OH)_2$ și același săpun, cantitatea de săpun întrebuințată la formarea sistemului influențează de asemenea punctul de picurare. Există totuși o limită superioară (20···22%) care, depășită, nu mai joacă niciun rol în influențarea punctului de picurare, ci numai în ce privește consistența.

Nu trebue atribuită o importanță exagerată punctului de picurare. El nu reprezintă calitățile de ungere ale unei unsori, ci este mai mult un mijloc de identificare al unei anumite unsori consistente și verificarea, destul de superficială de altfel, dacă ea va putea servi la temperatura de regim a locului de ungere. Mai important decât punctul de picurare însuși ar fi intervalul de temperatură la care, în aparatul Ubbelohde, apare o mică bombare a unsorii la partea de jos a niplului și temperatura la care picătura formată cade (punctul de picurare). Cu cât acest interval de temperatură este mai restrâns (5···8°C), cu atât unsoarea este calitativ mai bună și s'a observat că, pentru o anumită unsoare, stabilitatea unsorii la etuvă este mai sigură când acest interval dintre punctul de bombare și cel de picurare este mic.

Consistența unsorilor de calciu variază în funcție de procentul de săpun și de natura acidului gras întrebuințat, dela o cremă moale, netedă, de penetrație peste 300, până la o pastă groasă de penetrație 145 și chiar până la o brichetă solidă de penetrație 45···55.

b) *Viscozitatea uleiului mineral*

Consistența mai depinde, însă, în măsură mai mică, de viscozitatea uleiului mineral întrebuințat; o unsoare este, pentru același procent de săpun, mai fluidă cu uleiuri minerale ușoare și mai consistentă cu uleiuri minerale mai grele.

Scanned with OKEN Scanner

Dăm mai jos o tabelă cu specificaţii de uleiuri pentru fabricaţia unor unsori de staufere.

TABELA VII

SPECIFICAŢIA ULEIURILOR PENTRU STAUFERE DUPĂ *VROOM*

Viscozitatea uleiului		Punct de picurare		Consistenţa unsorii	Penetraţia A.S.T.M.
Saybolt la 100°F	°Engler la 38°C	°F	°C		
180···200	5,18··· 5,77	140···150	60 ··· 65,5	moale	300
180···200	5;18··· 5,77	165···175	65,5··· 80	medie	200
180···200	5,18··· 5,77	210···220	99 ···104,3	tare	125
250···300	7,21··· 8,65	140···150	60 ··· 65,5	moale	300
250···300	7,21··· 8,65	165···175	65,5··· 80	medie	200
250···300	7,21··· 8,65	210···220	99 ···104,5	tare	125
360···410	10,38···11,85	140···150	60 ··· 65,5	moale	300
360···410	10,38···11,85	165···175	65,5··· 80	medie	200
360···410	10,38···11,85	210···220	99 ···104,5	tare	125

c) *Conducerea fabricaţiei*

Consistenţa mai depinde de felul în care s'a condus fabricaţia, de fineţea dispersiunii coloidale obţinute şi de finisarea la răcire a unsorii.

Când o unsoare de Ca nu este suficient amestecată spre răcire, se obţine o unsoare mată şi tare, care dă o mare diferenţă la determinarea penetraţiei lucrate şi nelucrate, ceea ce indică că ea se va înmuia brusc la locul ungerii şi mult la întrebuinţare.

O unsoare răcită normal cu amestecare până la o temperatură de cca 10···15°C sub punctul de picurare, va avea un luciu frumos şi va fi netedă şi maleabilă, de consistenţă normală pentru procentul de săpun întrebuinţat. La determinarea penetraţiei, ea va da diferenţe mici pentru proba lucrată şi nelucrată.

Când o unsoare a fost prea mult amestecată în vederea răcirii, ea devine foarte lucioasă, însă consistenţa ei este mai redusă şi de multe ori chiar punctul de picurare scade cu câteva grade

Scanned with OKEN Scanner

Acest lucru se întâmplă de asemenea când unsoarea gata este trecută, pentru omogeneizare, prin valțuri.

Așa cum s'a dat punctului de picurare o importanță exagerată, tot așa s'a procedat un timp îndelungat și cu consistența unei unsori. Consumatorii credeau că punctul de picurare înalt și consistența cât mai mare a unsorii sunt condițiuni de calitate. Ori din materiale foarte ieftine și proaste se pot obține ambele aceste constante, iar unsoarea rezultată este totuși de calitate inferioară. In standardele și caietele de sarcini din ultimii ani s'a prevăzut de pe acum pentru cele mai multe locuri de frecare unsori moi, maleabile, netede, cele de consistență mare fiind rezervate numai pentru cazurile speciale.

d) *Conținutul de apă*

Am văzut la Capitolul IV (Structura unsorilor consistente) că pentru stabilitatea unsorilor de Ca, este nevoie de un procent minim de apă, care variază — după procentul de săpun întrebuințat, cantitatea de $Ca(OH)_2$, viscozitatea uleiului mineral — între 0,20···0,70%, uneori chiar 1%. Apa care se găsește în unsoare peste aceste cantități nu influențează stabilitatea unsorii și este dispersată mecanic, în picături mari, vizibile la microscop, în masa unsorii. Totuși, de cele mai multe ori, în practică, unsorile conțin un procent mai mare de apă decât cel strict necesar. In caietele de sarcini s'a coborît în ultimii ani aceste procente din ce în ce mai mult; astăzi încă, cele mai multe unsori sunt prevăzute, totuși, cu cca 2···2,5% apă, iar la unele tipuri se admite chiar până la 3···5%. In realitate, cu toate că nu intervine în structura unsorii și n'are nici o influență asupra stabilității ei, acest mic plus de apă până la 2% schimbă puțin aspectul ei, dându-i coloare mai deschisă. Dacă însă se trece de 2···2,5%, unsoarea devine mai puțin transparentă și trebue lucrată cu foarte multă pricepere și atenție ca să nu pară neomogenă.

Cantitățile de apă necesare sunt în funcție de următorii factori principali:

a) materia grasă folosită;

b) procentul de săpun din unsoare;

c) natura și calitatea uleiului întrebuințat.

a) Cantitatea de apă necesară în fabricația unsorilor consistente de calciu este în primul rând dependentă de tipul

Scanned with OKEN Scanner

amestecului de materii grase și de vitesa de saponificare cu $Ca(OH)_2$ a amestecului de acizi grași.

Creșterii punctului de topire îi corespunde mărirea procentajului de apă, iar creșterii vitesei de saponificare îi corespunde o micșorare a procentului de apă.

b) Cantitatea de apă necesară pentru dispersarea corectă a săpunului de calciu crește odată cu procentul săpunului din unsoarea fabricată.

Dacă săpunul a fost preparat separat, procentul de apă necesar variază în sens direct cu consistența acestuia și anume, cu cât săpunul este mai tare, cu atât cantitatea de apă va fi mai mare.

c) Dacă săpunurile de calciu se încorporează în uleiuri minerale vâscoase, este necesară o cantitate de apă mai mare decât dacă vor fi dispersate în uleiuri cu viscozități mai mici.

Sunt indicii că modul de tratare a uleiului, conținutul în parafină și prezența constituenților asfaltoși precum și a celor polari, influențează de asemenea cantitatea de apă din sistem.

e) *Filerizarea*

In trecut se adăuga uneori unsorilor consistente obișnuite cca 2% oxid de zinc pentru a le deschide coloarea și a le mări consistența. De cele mai multe ori, în afară de oxid de Zn, se mai adăuga și o foarte mică cantitate de materie colorantă organică, de obiceiu pe bază de anilină și solubilă în uleiu. In URSS nu se prevede, în caietele de sarcini, niciun fel de vopsire a unsorii, iar procentul de cenușă ceruț pentru solidol nu permite întrebuințarea oxidului de zinc.

f) *Calitatea materiilor prime*

Am văzuț că grăsimile întrebuințate la fabricarea unsorilor consistente aparțin atât regnului vegetal cât și celui animal. Dintre uleiurile vegetale se întrebuințează mai ales uleiul de bumbac, uleiul de rapiță; la noi în țară destul de mult uleiul de floarea soarelui. In URSS se întrebuințează mult uleiul de ricin. Pentru ameliorarea calității uleiurilor vegetale se recurge la hidrogenarea lor, care dă produse de bună calitate, apropiate de grăsimile naturale.

Scanned with OKEN Scanner

De obiceiu se socoteşte că unsorile preparate pe bază de acizi graşi sunt mai puţin stabile decât unsorile preparate cu grăsimi şi conţinând puţină glicerină. Cu toate că aceasta din urmă poate servi ca stabilizator unsorilor, totuşi la o conducere foarte atentă a procesului de fierbere, unsorile pot avea o stabilitate foarte bună şi în absenţa glicerinei. Lipsa de grăsimi survenită în timpul războiului şi după terminarea lui a pus problema procurării de grăsimi din alte surse decât cele obişnuite. Uleiurile distilate din colofoniu precum şi ceara montană s'au întrebuinţat încă din timpurile primului război mondial. In URSS în timpul ultimului război, s'a încercat o fabricaţie cu sacâz de extracţie, de bună calitate, pentru un solidol emulsionat; problema se studiază mai departe. In URSS, la noi, ca şi în general, în ţările care posedă zăcăminte de petrol, s'a studiat întrebuinţarea acizilor naftenici din petrol pentru fabricarea unsorilor consistente. Cu toate că unii meşteri au reuşit ca, în amestec cu seu sau alte grăsimi naturale, să scoată din acizii naftenici o unsoare cu aspect normal şi consistenţă bună, proba de stabilitate este proastă şi s'a renunţat la această fabricaţie. In Germania s'a pus la punct, în momentele premergătoare războiului, o metodă de oxidare a parafinei sintetice, obţinută prin metoda Fischer-Tropsch, din care se fabricau acizi graşi superiori. Aceştia s'au întrebuinţat foarte mult, în timpul războiului, şi la săpun şi la fabricarea unsorilor consistente. In URSS s'a pus de mult la punct oxidarea parafinei în acizi graşi, însă nu s'a dat încă o formă industrială rezultatelor, deoarece însăşi parafina şi cerezina lipseau. In ultimul timp, în URSS, s'a pus la punct oxidarea reziduurilor parafinoase (petrolatul) dela fabricarea uleiurilor de aviaţie, mai accesibile; este probabil ca acest procedeu să se desvolte pe o scară industrială. Unsorile consistente preparate cu săpun ale acizilor obţinuţi prin oxidarea petrolatului au dat la experimentare rezultate pozitive.

Şi la noi în ţară s'au încercat metode de oxidare a parafinei naturale şi s'au obţinut acizi graşi, însă unsorile fabricate cu aceştia sunt mai puţin rezistente la presiuni mari şi se uzează mai repede decât cele cu grăsimi naturale. Această problemă a acizilor graşi prin oxidarea hidrocarburilor parafinice ar merita să mai fie studiată.

Săpunul de calciu nefiind un material de uns şi servind numai la formarea structurii unsorii şi a consistenţei ei, uleiurile

Scanned with OKEN Scanner

minerale sunt, de fapt, factorul care are proprietăți de ungere; deci calitatea lor va avea o mare importanță la determinarea calității unsorii. La fabricarea unsorilor consistente se întrebuințau cele mai felurite uleiuri, uneori chiar motorine sau uleiuri foarte parafinoase. De abia în ultimii ani, caietele de sarcini prevăd și uleiul ce se va întrebuința la fabricarea unei unsori; până atunci această chestiune nu era deloc reglementată și fabricanții nu se dădeau în lături dela abuzuri. Uleiurile cu foarte mare conținut în parafină, care nu se puteau vinde ca atare, se întrebuințau pentru unsori consistente. La temperaturi joase, aceste unsori deveneau foarte tari și mașinile, în loc să fie unse pentru micșorarea frecării, aveau nevoie de o cheltuială mai mare de energie ca să miște această unsoare tare, până când ea se topea. Din motorine grele, cu neînsemnate proprietăți de ungere, unii fabricanți executau și unsori pentru paliere mai grele, variind astfel compoziția, ca să obțină o consistență bună în aparență. Valoarea acestei unsori în centrul de frecare era minimă, neînsemnată.

In cazul ungerii cu uleiuri se aleg uleiurile de uns după condițiile ce există în centrele de frecare; aceste condiții determină viscozitatea, densitatea, inflamabilitatea și celelalte constante ce trebue să le îndeplinească uleiul. Același lucru este valabil și pentru unsorile consistente; ele vor conține uleiurile care se potrivesc în condițiile specifice ale centrului de ungere.

In privința uleiului de întrebuințat la fabricarea unsorii, există astăzi două păreri:

1. După unii autori apuseni, se va întrebuința la fabricarea unsorii consistente uleiul care s'ar fi întrebuințat în același centru de frecare dacă mașina s'ar fi uns cu uleiu; acești autori socotesc ca material de uns numai uleiul din unsoare și nu țin seamă de influența reciprocă dintre uleiu și structura unsorii consistente.

2. După părerea autorilor sovietici (Velicovski, etc.) unsoarea consistentă având o structură coloidală și o frecare interioară specifică, pelicula de unsoare are o stabilitate mai mare decât aceea a peliculei uleiului care intră în fabricația ei. Această părere este bazată pe încercările făcute cu aparatul Timken și celelalte aparate descrise la capitolul VII. De exemplu, încărcătura maximă pe pârghie pentru o unsoare de tip solidol este de 16···18 kg, în timp ce încărcătura maximă pentru uleiul special din care se fabrică solidolul este de 6···10 kg. De aici

Scanned with OKEN Scanner

rezultă că la fabricarea unsorii, având în vedere structura ei, se poate întrebuința un uleiu mai subțire, mai puțin rezistent la presiune, decât acela care s'ar întrebuința singur în acel loc. Dar și în acest caz, la totalul proprietăților unei anumite unsori, se va ține cont de viscozitatea uleiului întrebuințat și pentru presiuni și încărcături mai mari se vor alege uleiuri mai grele, mai vâscoase decât pentru presiuni și încărcături mai mici.

La unsorile pentru staufere se întrebuințează în general un uleiu mineral rafinat de 4···6°E/20°C, pe când la unsori mai grele și presiuni mai mari se alege un uleiu de 12···14°E/20°C mergându-se, pentru unsori speciale și unsori pentru presiuni foarte mari până la uleiuri de 15 și chiar 18°E/50°C.

Pentru fabricarea unsorilor consistente de Ca se folosesc atât uleiuri parafinoase (deparafinate) cât și naftenice și asfaltoase. Uleiurile asfaltoase, care conțin și o anumită cantitate de hidrocarburi hidroaromatice, par să dea unsorii o structură mai netedă. S'ar părea că puterea de peptizare a acestor uleiuri este mai mare și că legăturile hidroaromatice ar ajuta la o mai bună solubilizare a săpunurilor. Pe de altă parte, în uleiurile minerale asfaltoase s'ar mai găsi, chiar după rafinare, unii compuși naturali cu sulf, care le-ar da proprietăți de mai mare rezistență la presiuni și încărcături extraordinare. Totuși, la unele probe de aderență, am văzut că uleiurile asfaltoase au dat rezultate proaste (aderență pe plăci metalice cap. III).

Alegerea calității uleiului este condiționată de modul de construcție al piesei mecanice la care unsoarea respectivă vine în considerație și totodată de durata de întrebuințare a unsorii.

Evident, la elementele de mașini de construcție fină, lucrate cu precizie și la cele la care unsoarea se schimbă după intervale lungi, se vor întrebuința unsori având la bază uleiuri superioare de natură parafinoasă, deoarece în acest caz unsoarea va trebui să dea dovadă de stabilitate chimică, adică să reziste cât mai îndelungat la oxidare. Uleiurile oxidate conțin compuși cu acțiune corozivă asupra suprafețelor metalice, prezența acestora putând cauza uzura prea timpurie a pieselor unse cu astfel de uleiuri.

Stabilitatea chimică este deci o condiție esențială pentru unsoarea destinată palierelor cu role și rulmenți, acestea fiind elemente lucrate cu precizie, la care schimbul de unsoare se face la intervale lungi. La unele mașini, palierele cu rulmenți funcționează cu unsoarea inițială până ce sunt scoase din uz.

Scanned with OKEN Scanner

In general, piesele brute și cele alimentate continuu cu unsoare nu necesită unsori pe bază de uleiuri de primă calitate.

Compoziția uleiurilor, respectiv proporția relativă de hidrocarburi aromatice, parafinice și naftenice, influențează consistența și transparența unsorilor.

Cu cât compușii respectivi sunt mai polari (hidrocarburile saturate, atât lineare cât și ciclice, sunt nepolare, deoarece legătura C—C în hidrocarburile saturate este nepolară), cu atât uleiurile sunt solvenți mai buni și prezintă tendința de a ușura fabricația unsorilor, reducând totodată posibilitățile unei fabricații defectuoase. In unele cazuri însă, consistența unsorilor este mai mică.

Deoarece proprietățile lubrefiante ale unei unsori sunt dictate de uleiul amestecat, este evident că valoarea lor calitativă se suprapune. Adică unei unsori superioare îi corespunde un uleiu superior, iar unei unsori inferioare un uleiu inferior.

Vom vedea la fabricația unsorilor speciale că pentru încărcături și presiuni foarte mari, s'a propus și studiat introducerea în unsoare a unor substanțe active de suprafață (compuși de sulf, de clor, fosfor, etc.) care să dea filmului de unsoare proprietăți de aderență mai bună. Există însă la consumatori părerea, de multe ori justificată, că acești compuși activi provoacă uzura suprafețelor metalice pe care le ung, din cauza proprietăților corozive a urmelor de clor sau sulf molecular în mediu umed. S'a studiat mult legarea substanțelor active în așa fel ca să se excludă acțiunea corozivă și s'a reușit în așa măsură că astăzi se recomandă întrebuințarea unsorilor activate (cel puțin „slab active") chiar acolo unde nu ne lovim de încărcături extraordinare.

Fabricate cu uleiuri adecvate, consistența unsorilor de calciu variază relativ încet în funcție de scăderea temperaturilor. Deci ele se pot întrebuința și la temperaturi scăzute.

Unele unsori de calciu conțin diferite adausuri corective. O proporție mică de cauciuc, hidrocarburi asemănătoare cauciucului și latex, le măresc adeziunea și totodată se comportă ca stabilizator.

Stabilitatea unsorilor de calciu poate de asemenea fi îmbunătățită prin adausuri de emulgatori. Uretanii sulfonați și sărurile lor alcaline s'au dovedit proprii în acest scop.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru stabilizarea unsorilor conținând uleiuri minerale vâscoase s'a propus întrebuințarea solvenților miscibili cu uleiul ca: eterul monoetilic sau monobutilic al etilglicolului.

De asemenea, la unsorile de Ca, problema calității varului nu trebue neglijată. In primul rând, dacă varul conține cantități mari de magneziu, unsoarea va fi moale. In al doilea rând, impuritățile varului (constituite în primul rând din silicați, nisip, cvarț), chiar când sunt în particule fine, pot conduce la uzura suprafețelor metalice pe care se aplică unsoarea. Particulele mari de impurități se pot exclude prin diverse decantări și filtrări prin site fine, cele mici însă vor rămâne în var și pot constitui o sursă de neplăceri. De aceea, chiar dacă prețul unui astfel de material este mult mai mare, pentru fabricarea unsorilor consistente ar trebui să se aleagă numai un var de primă calitate, cu un conținut cât mai mare în CaO. Inainte de războiu, fabricanții căutau să întrebuințeze un var cu un procent de 98% CaO, liber de oxizi de fier și silicați; ei filtrau chiar și acest var prin site de 100 de ochiuri la cm^2 și chiar de 300 de ochiuri la cm^2. In URSS s'a dat o foarte mare importanță filtrării varului, după cum am arătat la capitolul „Utilaj", întrebuințându-se atât decantarea cât și filtrarea.

In general, varul se întrebuința și se mai întrebuințează și astăzi la noi în țară sub formă de lapte de var, cu un procent de cca 20% $Ca(OH)_2$. Insă în URSS se încearcă din ce în ce mai mult utilizarea hidroxidului de Ca, sub formă de pulbere fină, adusă dela fabricile de var în saci ermetic închiși, pentru a evita carbonatarea. Când se întrebuințează laptele de var, este necesar a se controla totdeauna procentul de hidroxid de Ca titrimetric, chiar atunci când varul este de bună calitate și a fost cântărit înainte de a se stinge. Pe cât posibil ar trebui să se evite rectificările ulterioare de alcalinitate sau aciditate cu NaOH sau acizi grași, cum procedau meșterii unsorari în baza unor practici empirice. Mai ales la fabricația în autoclave se poate ajunge foarte ușor, ținând seama de cifra de saponificare a materiei grase și de procentul de hidroxid de Ca din laptele sau praful de var, prin simpla dozare exactă a ingredienților, la o neutralitate aproape perfectă sau la slaba alcalinitate dorită. Aceasta economisește și timp și tatonări și evită de a avea în prezență, în unsoare, două sisteme coloidale (Na și Ca), care s'au dovedit a fi puțin compatibile împreună.

Scanned with OKEN Scanner

4. Mersul fabricației

Mersul general la o fabricație de unsori consistente pe bază de săpun de Ca este următorul:

— saponificarea;
— evaporarea surplusului de apă;
— amestecarea cu uleiul mineral;
— răcirea — finisarea.

După unii autori, mersul fabricației s'ar mai putea împărți și în modul următor:

a) procedeul umed;
b) procedeul uscat.

a) *Procedeul umed*

Conform acestui procedeu, cantitatea de grăsime împreună cu o porțiune de uleiu mineral (uzual, în greutate nu mai mare decât a grăsimii) și cantitatea adecvată de var hidratat și apă, se amestecă până ce reacția saponificării este completă. Dacă este necesar, se adaugă o cantitate suplimentară de apă.

La determinarea momentului de adăugare a uleiului, trebue să se țină seama nu numai de gradul de saponificare, dar și de proporția corectă de apă, apreciată după plasticitatea unei mostre de săpun, răcită repede.

Intrebuințarea acestei metode necesită multă experiență și pricepere pentru a obține șarje uniforme în ce privește consistența și aparența.

b) *Procedeul uscat*

1. Ingredientele necesare fabricării săpunului: grăsimea, varul hidratat și apa, se fierb până la saponificarea completă. După deshidratare și răcire la 96°···100°C (prin adaus de uleiu) se introduce încet cantitatea de apă exact necesară pentru hidratarea săpunului. Se adaugă apoi restul de uleiu mineral, circulația aburilor din manta fiind întreruptă.

2. O altă metodă în cadrul acestui procedeu constă în agitarea materiilor grase cu pulbere de var hidratat și introducerea apei în cantități corespunzătoare.

In toate aceste cazuri, saponificarea și chiar toată unsoarea până la răcire, se poate fabrica în două moduri:

— în vase deschise;
— în autoclave.

Scanned with OKEN Scanner

Răcirea și finisarea unsorii, se face în cazurile a și b numai în vase deschise.

c) *Saponificarea în vase deschise*

In cazul când saponificarea se face în vase deschise, fie prin procedeul umed, fie prin cel uscat, trebue să se țină seamă dacă se întrebuințează la saponificare materia grasă sub formă neutră sau sub formă de acizi grași. Mersul saponificării va fi diferit, într'o oarecare măsură, în aceste două cazuri.

Cu acizi grași: aceștia și a treia parte din cantitatea totală de uleiu mineral se încălzesc la 110···115° și se saponifică treptat cu un lapte de var de 15···20% hidroxid de calciu, în cantitate calculată, evaporând cea mai mare parte din apă chiar în timpul adăugării varului. La terminarea saponificării, se adaugă restul de uleiu mineral în două porțiuni, fierbându-se tot timpul și căutând ca materialul să se umfle după fiecare adăugare.

Uleiul mineral care se adaugă trebue să fie încălzit la 70···75°. Se determină procentul de apă și se mai adaugă sau se mai evaporă din ea, după indicația laboratorului; apoi unsoarea se trece în malaxorul de răcire. Aici se malaxează până la o temperatură cu 10···15° sub punctul de picurare și se descarcă în ambalajul pregătit. Operația durează circa 2···3 ore în saponificator, 2···2½ ore în malaxor.

Dacă se lucrează cu uleiuri sau grăsimi neutrale, acestea și o cantitate egală din uleiul mineral se încălzesc la 85···95° și se adaugă dintr'odată cantitatea de lapte de var necesară, de asemenea încă tot atâta apă câtă grăsime s'a utilizat. Se amestecă bine o oră jumătate până la două ore, menținând temperatura la 85···95°, apoi se lasă în repaus timp de câteva ore, menținând aceeași temperatură. La fundul cazanului se strânge o apă glicerinoasă de coloare închisă, care se scoate afară. In cazul grăsimilor de coloare închisă, săpunul format mai poate fi spălat de câteva ori, îndepărtându-se apa murdară. După aceasta, săpunul se încălzește până la cca 120°, se determină procentul de apă, se lasă să se răcească la cca 100°C, apoi se adaugă cu încetul a doua porție a uleiului mineral încălzit în prealabil la 70···75°. Se fierbe odată, apoi se adaugă a treia porție de uleiu. La terminare se mai fierbe puțin, apoi se trece în malaxorul de răcire. Unsoarea se răcește, după cum am spus mai sus, și se descarcă. Cantitatea de hidroxid de calciu necesară la saponificarea grăsimii neutrale în vas deschis este mai mare decât aceea găsită după indicele de saponificare. Acest exces se poate neutraliza la finisarea unsorii în malaxor, cu cantitatea necesară de

Scanned with OKEN Scanner

oleină, care dă un luciu frumos unsorii. Operația în saponificator durează 8···10 ore, în malaxor 2···3 ore.

Iată, de asemenea, mai jos, metoda sovietică de saponificare în vase deschise.

In cazanul de evaporare sau în cazanul de fiert săpun se pune grăsimea de saponificat: sonitul, uleiul de bumbac sau alte grăsimi vegetale sau animale și o parte a uleiului mineral încălzit în prealabil în rezervorul de dozare până la 80°C. Apoi se toarnă, într'o șuviță subțire, laptele de var și se ridică temperatura la 100°C. Atunci începe procesul de saponificare. La început saponificarea merge încet, dar după ce s'a format o cantitate oarecare de săpun, toată masa trece în stare de emulsie, suprafața de contact a varului cu grăsimea saponificabilă crește brusc și procesul de saponificare se intensifică. O amestecare activă, în acest timp, contribue la împrăștierea mai bună a suspensiei de var în masa grăsimii saponificabile și mărește vitesa procesului.

La presiunea atmosferică, chiar în condițiuni optime, nu se poate obține o saponificare mai mare de 95···96% a grăsimii introduse. Pentru a atinge o saponificare mai completă (până la 97%), grăsimea sau uleiul vegetal trebue supusă saponificării fără adăugarea uleiului mineral. Insă săpunul neuleios obținut în acest caz, în stadiile următoare se dispersează mai greu în uleiu decât baza saponificată.

Când se termină perioada de saponificare, la procedeul trifazic (saponificator, evaporator, răcitor) se trece baza de săpun în cazanul de fiert. La procesul mono - sau bifazic, stadiul următor, cel al evaporării, se face în același aparat ca și operațiunile precedente.

Operația de evaporare se face la o temperatură ceva mai ridicată decât cea de saponificare. Ea se petrece cu atât mai repede cu cât temperatura este mai ridicată. Totuși ea nu trebue să fie mai mare de 130°C, căci se produce o deshidratare completă a bazei, ceea ce provoacă separarea săpunului de uleiu. In acest caz, reconstituirea structurii unei baze de calciu deshidratate se poate face prin adăugare de apă, însă buna reușită a acestei operațiuni cere multă pricepere și atenție.

Când în cazanul de fierbere rămâne numai atâta apă cât este necesar pentru unsoarea gata, lucru care se stabilește prin analiza de control, se trece la faza de aducere a unsorii la concentrația dorită. Această fază se face întotdeauna în același aparat ca și evaporarea.

Scanned with OKEN Scanner

Se toarnă în cazan, amestecându-se intens, într'o şuviţă subţire sau în porţiuni mici, restul de uleiu necesar pentru consistenţa dorită. Sfârşitul acestei operaţiuni se defineşte prin analiza de control a penetraţiei, care în acest caz trebue să fie ceva mai ridicată decât la unsoarea finită, aceasta deoarece unsoarea nu a căpătat încă structura ei finală, obţinută prin răcire. După terminarea fazei de aducere la concentraţia dorită, unsoarea se supune răcirii. In procesul monofazic, aceasta se face în acelaşi aparat, înlocuind aburul din manta cu apă.

In unele întreprinderi, faza de răcire se combină cu cea de concentrare, dându-se ultimele porţiuni de uleiu în stare rece.

Cu toate că se obişnueşte a se socoti că pentru calitatea unsorii este mai bine să se separe faza de răcire, totuşi nici un fel de date experimentale nu confirmă această părere. Unii tehnicieni evită să introducă apă în manta la răcire, deoarece o răcire neuniformă poate provoca o neomogeneitate structurală a unsorii preparate. De cele mai multe ori, din cazanul de evaporare, unsoarea se lasă să se scurgă prin greutate proprie sau se pompează într'un amestecător — răcitor special prevăzut cu un sistem planetar de amestecare, ceea ce condiţionează o răcire omogenă în întreaga masă a unsorii.

d) *Saponificarea în autoclav*

Fabricarea unsorilor înregistrează un real progres prin întrebuinţarea procedeelor de saponificare sub presiune, *în autoclav,* acesta prezentând avantajul unei producţii rapide şi a unui produs mai uniform.

Rapiditatea fabricaţiei se datoreşte faptului că timpul necesar saponificării în autoclav reprezintă cca ⅓ din cel necesar când saponificarea se face în malaxor, deoarece în primul caz reacţia are loc la temperaturi mai mari, având ca efect accelerarea iuţelii respective.

Uniformitatea produsului provine din faptul că prin întrebuinţarea autoclavului, procesul de saponificare este complet, deoarece se menţine cantitatea de apă necesară procesului.

In cazul saponificării în malaxor, parte din apa introdusă se evaporă în timpul fierberii. Dacă excesul de apă necesar este eliminat prin evaporare, înainte ca reacţia să fie completă, unsoarea poate conţine atât acizi graşi liberi cât şi alcalii libere.

Acest procedeu este accesibil cu mai puţină experienţă în domeniul unsorilor.

Unsorile saponificate în autoclav par să fie calitativ mai bune decât cele saponificate în vas deschis. Ele sunt mai transparente

Scanned with OKEN Scanner

şi pot fi reîncălzite până la punctul de topire fără să se descompună. Saponificarea este totală chiar cu uleiuri neutrale şi în acest caz se poate utiliza cantitatea teoretică de hidroxid de calciu. Lucrându-se cu autoclave, se economiseşte grăsime, timp şi căldură, iar fabricaţia este mai elegantă şi mai curată. In momentul când unsoarea este trecută din autoclav în evaporator, ea pierde prin detentă cca 90% din apa conţinută la saponificare şi în cazul unsorilor de calciu ea rămâne tocmai cu apa necesară finisajului unsorii. La unsorile de sodiu cantitatea mică de apă rămasă este foarte uşor de evaporat, căci materialul nu se mai umflă atât de periculos ca la saponificarea în vas deschis.

La fabricarea unsorilor consistente în autoclav se poate proceda în două feluri:

1) se poate face unsoarea dintr'odată în autoclav, evapora apa prin detentă şi malaxa spre răcire, sau

2) se face în autoclav numai o bază de unsoare din grăsimea calculată plus a treia parte de uleiu mineral şi laptele de var, se evaporă cea mai mare cantitate de apă prin detentă la trecerea în evaporator, apoi se adaugă restul de uleiu mineral în două porţii, ca la saponificarea în vas deschis.

In ambele cazuri presiunea de regim este de 5···6 at, iar temperatura de cca 150°. Când se execută toată unsoarea în autoclav, saponificarea durează cca 2 ore, când se face numai baza; aceasta este gata în 30···40 minute, însă după aceea urmează adăugarea restului de uleiu în vas deschis, care durează cca 1 oră. Malaxarea spre răcire se face în ambele cazuri în 2···3 ore, uneori mai repede.

In URSS se mai întrebuinţează la saponificarea în autoclav şi metoda de presiune ridicată cu conducere mono-, bi- şi trifazică a operaţiei.

Când fierberea se face monofazic, autoclavul se uneşte cu un rezervor instalat deasupra şi calculat pentru aceeaşi presiune ca şi autoclavul. In loc de lapte de var se întrebuinţează o pastă deasă de var sau var praf, aşa fel socotit încât să se introducă în autoclav numai cantitatea de apă necesară a fi menţinută şi în unsoarea gata preparată. In autoclav, afară de pasta de var, se introduce grăsime de saponificat şi o parte a uleiului mineral. Restul de uleiu se introduce într'un rezervor unit cu autoclavul, dar având închis robinetul de pe conducta de comunicaţie.

Faza de emulsionare şi saponificare se petrece foarte repede în autoclav şi la presiunea de 5···8 atmosfere se termină în 45 minute. In acelaşi timp se atinge o saponificare mult mai completă decât prin metoda atmosferică (până la 99%).

Scanned with OKEN Scanner

După 45 minute dela stabilirea presiunii se deschide puțin robinetul de pe conducta de comunicație și se introduce treptat uleiul rece din rezervor în autoclav. Pe măsură ce temperatura scade, scade și presiunea în autoclav. Când tot uleiul din rezervor s'a introdus în autoclav, temperatura scade până la 70···80°, iar presiunea până la cea atmosferică, ceea ce permite să se înceapă imediat descărcarea unsorii gata.

Ca și la noi, la fabricarea unsorilor prin metoda bifazică, în autoclave, aparatura este compusă în URSS dintr'un autoclav în care se prepară baza săpunului și câteva cazane cu amestecătoare în care se petrec fazele de concentrare și de răcire. In acest caz, faza de evaporare cade în mod practic, deoarece cea mai mare parte din apă se evaporă în urma căderii brusce a presiunii la scurgerea bazei din autoclav în cazane deschise. Se poate regla cantitatea apei evaporate variind vitesa de scurgere a bazei din autoclav. Pentru acest procedeu nu este necesară întrebuințarea unei paste de var concentrate, ci se poate întrebuința și un lapte de var. In URSS procesul trifazic, când există un autoclav, se întrebuințează foarte rar. In acest caz aparatura se compune din autoclave, unde se prepară baza de săpun, un cazan deschis cu încălzire exterioară unde se conduce concentrația și un amestecător - răcitor.

Intrebuințarea autoclavelor în toate aceste cazuri permite o scurtare a duratei ciclului de fierbere și o întrebuințare rațională a aparaturii. Adăugarea unui autoclav de 1 tonă capacitate la trei amestecătoare de fierbere a câte 3 tone, permite mărirea randamentului lor la de două ori și ceva. Toate acestea, alături de o saponificare mai completă atinsă în autoclav, arată clar avantajul întrebuințării presiunii ridicate la prepararea unsorilor consistente de calciu.

La prepararea unsorilor consistente, și în special a celor de calciu, cu acizi grași, faza de neutralizare a acizilor grași care înlocuește faza de saponificare a grăsimilor neutrale se termină foarte repede. In loc de 6···12 ore sunt suficiente 1···2 ore. Când se întrebuințează var praf se poate evita și faza de deshidratare, conducând tot procesul la o temperatură sub 100°, ceea ce scurtează și faza de răcire. Dar în acest caz este necesară o amestecare foarte bună, căci altfel unsoarea va fi neomogenă, cu cocoloașe de săpun.

Când se întrebuințează acizi grași, avantajele sistemului de lucru în autoclav cad. Totuși, în toate cazurile de întrebuințare

Scanned with OKEN Scanner

a autoclavelor, se uşurează controlul procesului de fabricaţie şi se atinge mai uşor omogeneitatea calităţii unsorii fabricate.

Formarea structurii unsorilor de calciu începe dela faza de emulsionare. In cursul celorlalte faze, această structură se desvoltă. La răcire se întăresc elementele structurale formate în fazele anterioare. In procesul de răcire, apa care stabilizează unsoarea se imobilizează în sistemul săpun-uleiu, ceea ce este necesar pentru menţinerea structurii formate. De asemenea apa conţinută peste minimul necesar sistemului, se stabilizează în acest stadiu în unsoare. De aceea răcirea trebue să se producă concomitent cu o amestecare mecanică intensă, care uşurează dispersia picăturilor mari de apă formate şi răspândirea lor în picături cât mai mici şi mai uniform distribuite.

In timpul răcirii, în unsorile de calciu nu se mai formează elemente structurale noi. Când procesul este condus prost, este posibilă numai descompunerea structurii formate, dar nicidecum trecerea într'o formă principial nouă.

Principalele tipuri de unsori de calciu

Vom enumera mai jos cele mai frecvente tipuri de unsori de calciu. In cadrul fiecăruia din aceste tipuri există subdiviziuni şi variante, însă scopul lor la întrebuinţare le dă o unitate.

1. *Unsori de căruţe (osii)*

Cele mai simple unsori de căruţe sunt cele negre, fabricate din păcură şi un săpun de calciu. Păcura cea mai adecvată este cea parafinoasă.

Săpunul poate fi fabricat din acizi graşi de rafinare sau dintr'un uleiu vegetal, cca 12···14%, sau din acizi naftenici cca 20···25%, sau un amestec de acizi naftenici şi uleiu vegetal.

Unsorile de căruţă de coloare deschisă se fabrică din acizi graşi sau uleiuri vegetale 12···15% şi motorină. Se permite deocamdată adăugarea de material de umplutură (prafuri foarte fin măcinate: carbonat de Ca, talc, sulfat de calciu). Cu acizi naftenici această unsoare n'a dat rezultate bune. Cu uleiuri din răşini de conifere se obţin unsori bune.

Unsorile deschise de căruţe se fabrică mai ales pe bază de uleiuri din distilarea colofoniului (60···70% acizi răşinoşi), ca materie grasă. Ele se pot fabrica fie la cald fie la rece:

Scanned with OKEN Scanner

a) La cald se fierbe o bază de unsoare din uleiul de colofoniu şi hidroxidul de calciu până la saponificarea completă; această bază rămâne şi la rece vâscoasă şi poate fi încorporată în această stare unui uleiu mineral sau chiar unui uleiu de colofoniu, pentru a da unsoarea gata de întrebuinţat.

b) Se amestecă timp mai îndelungat la rece uleiul mineral cu hidroxidul de Ca şi cu eventualele materiale de umplutură şi coloare, apoi se lasă cca 2 ore în repaus; după aceea se trece prin sită în alt vas. In acest al doilea vas se adaugă uleiul de colofoniu şi se amestecă bine până la punctul când se formează un gel. Atunci se opreşte brusc agitaţia (dacă aceasta s'ar continua, unsoarea ar ieşi prea moale). Cantităţile de uleiu de colofoniu sunt variabile după calitatea lui.

Fie cu acest material, fie cu altă materie grasă, şi în URSS această metodă se întrebuinţează numai pentru prepararea unsorii de căruţe. Componentul saponificabil împreună cu uleiul mineral şi var praf sau lapte de var, se amestecă fără încălzire până când unsoarea începe să se îngroaşe vizibil, ceea ce se obţine după o perioadă de timp foarte scurtă. După aceea se toarnă masa direct în bidoane unde, după câtva timp, capătă o consistenţă finală. Dacă se întrebuinţează laptele de var slab concentrat, atunci conţinutul de apă în unsoare poate să fie destul de apreciabil. In acest caz se obţin aşa zisele unsori emulsionate.

In ultimul timp unsoarea de căruţe se prepară în special prin metoda de emulsionare.

Uneori colofoniul se întrebuinţează, aşa cum provine din distilaţia răşinii de brad, fără a se mai distila odată. Atunci însă nu se poate fabrica unsoarea decât la cald.

Dăm mai jos câteva reţete pentru unsori de căruţe şi vagoneţi, făcute pe altă bază decât cele fabricate la noi:

1. 12% ceară montană tare
   3% leşie de sodă de 25°Bé
   87% uleiu de gudron
2. 6% ceară montană tare
   3% leşie de sodă de 25°Bé
   3% ceară montană moale
   80% păcură
   10% gudron tare
3. 10% ceară montană tare
   5% ceară montană moale
   8% soluţie de sodă de 20°Bé
   79,5% uleiu mineral uşor
   2,5% oxid de zinc

Scanned with OKEN Scanner

4. 80% păcură specială mexicană
15% uleiu de colofoniu sau taloil
5% hidroxid de calciu

Se lucrează la cald.

Punct de picurare minimum 60°C.

Iată câteva rețete utilizate la noi în țară:

1. *Neagră*

20···25% acizi naftenici
4% hidroxid de calciu
2% apă
69···74% păcură parafinoasă

2. *Neagră*

5% acizi grași vegetali
1% hidroxid de sodiu
0,5% hidroxid de calciu
sub 1% apă
92···93% păcură parafinoasă

3. *Galbenă*

15% acizi grași de decantare
2,5% hildroxid de calciu
2,5% apă
10···12% material de umplutură de natură minerală (carbonat de calciu fin, talc, caolin, etc.)
70% motorină

Urmează 2 rețete pentru cabluri și pentru frânghii:

Unsori consistente pentru cabluri:

92% păcură parafinoasă
6% acizi grași din uleiu de bumbac
2% hidroxid de calciu
punct de picurare minimum 50°C

Unsoare consistentă pentru ungerea frânghiilor de cânepă:

77% uleiu mineral închis, viscozitate 8···10°E/50°C
8% uleiu de colofoniu
15% hidroxid de calciu
punct de picurare minimum 60°C

Această unsoare se întrebuințează la frânghiile din mine sau la marile întinderi de frânghii la fabricile de bere.

2. *Unsori de staufere*

Cele mai uzuale unsori de Ca sunt unsorile pentru staufere numite și tovote, unsori de mașini, iar în URSS solidol. Punctul lor de picurare variază după necesitate, adică după turație, temperatură de regim, încărcătură, între 60° și 86° sau chiar 90°C. Penetrația variază între 210···230 și 300 sau chiar mai mult. La fabricarea lor se întrebuințează 12···18% materie

Scanned with OKEN Scanner

grasă, de cele mai multe ori amestecuri de uleiuri vegetale cu grăsimi animale sau uleiuri hidrogenate. Pentru aceste unsori uleiurile minerale ce se întrebuinţează au viscozităţi de 2···5°E/50°C, variind dela un uleiu amestec sau uleiu agricol până la un uleiu de automobil uşor.

Conţinutul în apă este în general de 2···2,5%. Totuşi pentru tipurile cele mai simple se permite şi un procent de apă mai mare; sunt unele caiete de sarcini care mai permit şi astăzi un conţinut de apă de 4···5%.

Conţinutul în cenuşă este în general limitat astăzi la 2·· 2,5%; însă ca şi pentru apă, există caiete de sarcini mai vechi care permit 4% cenuşă.

In URSS pentru solidolii corespunzători se prevede în GOST 1033—41:

	L.	M.	T.
apa max.	2 —	2,5 —	3%
cenuşa max.	2,5		
punct de picurare	70	80	90

Se dau mai jos câteva reţete care se executau înainte de ultimul război în vase deschise:

1. 12% acizi graşi din grăsime de oase
   2% hidroxid de calciu
   2% oxid de zinc
   82% uleiu mineral amestec rafinat, viscozitate 4···5°E/20°C
   0,03% coloare de anilină
   2% apă

   Punct de picurare 85°C

2. 10% uleiu de rapiţă
   2% uleiu de peşte
   2% hidroxid de calciu
   2% oxid de zinc
   82% uleiu mineral amestec rafinat, viscozitate 4···5°E/20°C
   0,03% coloare de anilină
   2% apă

   Punct de picurare 75···80°C.

3. 10% acizi graşi din uleiu de peşte
   2% grăsimi de case
   cca 2% hidroxid de calciu
   2% oxid de zinc
   82% uleiu mineral amestec rafinat, viscozitate 6···8°E/20°C
   0,03% coloare de anilină
   2% apă

   Punct de picurare 80°C.

Scanned with OKEN Scanner

4. 13% acizi graşi din grăsimi de lână
84% uleiu mineral rafinat, viscozitate 2,5°E/50°C
cca 2% hidroxid de calciu

La această unsoare punctul de picurare este 96°C, conţinutul în apă 1%.

5. 13% acizi graşi din uleiu de soia
83% uleiu de maşini rafinat, viscozitate 2,5°E/50°C
cca 2% hidroxid de calciu
2% apă. Punctul de picurare 78°C

6. 13% acizi graşi din uleiu de bumbac
83% uleiu de maşini rafinat, viscozitate 2,5°E/50°C
2% hidroxid de calciu
2% apă. Punct de picurare 86°C

Observaţii.

Dacă varul se pune numai pentru neutralizarea acizilor graşi, fără exces, punctul de picurare este 81···82°C, însă unsoarea are o stabilitate mai mare.

Aceeaşi observaţie se poate aplica şi celorlalte reţete de până acum, la fiecare din ele, pentru unsoarea neutrală, corespunzând un punct de picurare cu 1···2° mai coborît.

7. 6,5% acizi graşi din uleiu de peşte
6,5% acizi graşi din uleiu de soia
83% uleiu de maşini rafinat, viscozitate Engler 2,5/50°C
2% hidroxid de calciu
2% apă. Punct d picurare 79°C

8. 6,5% acizi graşi din uleiu de peşte
6,5% acizi graşi din uleiu de bumbac
83% uleiu de maşini rafinat, viscozitate 2,5/50°C.
2% hidroxid de calciu
2% apă. Punct de picurare 86°C

9. 3,25% acizi graşi din uleiu de soia
3,25% acizi graşi din uleiu de floarea soarelui
3,25% acizi graşi din uleiu de bumbac
3,25% acizi graşi din grăsime de lână
83% uleiu de maşini rafinat, viscozitate 2,5°E/50°C.
2% hidroxid de calciu
2% apă. Punct de picurare 86°C.

10. 19% uleiu de rapiţă rafinat
3,25% uleiu de ricin
72,75% uleiu mineral amestec, D = 0,890···0,895
3,5% hidroxid de calciu
0,5% coloare galbenă de anilină
1% apă. Punct de picurare 78°···82°C

11. 1,45% seu
1,15% uleiu de ricin
21,20% uleiu de bumbac
72,1 % uleiu mineral D=0,880···0,885
3,1 % hidroxid de calciu
0,45% leşie de sodă 30° Bé
0,35% emulsie de alb de zinc 33%
0,20% soluţie 1% coloare de anilină galbenă
Punct de picurare 81°C···83°C

12. 4,25% uleiu de rapiţă rafinat
5% uleiu de in
4% uleiu de bumbac
82,25% uleiu mineral, D = 0,880···0,885
3% hidroxid de calciu
0,75% emulsie de alb de zinc 33%
0,75% soluţie 1% coloare galbenă de anilină
Punct de picurare 83°C

Observaţii.

La ultimele trei reţete este de asemenea indicat un mare exces de var aşa cum procedau de obiceiu meşterii unsorari. Astăzi, având posibilitatea de a lucra în autoclave, acest exces de var nu mai este necesar şi unsoarea poate avea aproximativ acelaşi punct de picurare, fiind aproape neutrală.

13. 14,3% uleiu de bumbac
2,7% grăsime de oase
2% oleină distilată
0,7% uleiu de ricin presa II
75,7% uleiu mineral 0,885···0,890
3,6% hidroxid de calciu
0,4% soluţie de sodă 30°Bé
0,6% soluţie de coloare galbenă de anilină 1%
Punct de picurare 89°C

Observaţii.

Această reţetă este fabricată cu un exces de var, care este în parte neutralizat în malaxorul de răcire prin adăugare de oleină şi uleiu de ricin.

14. 17% oleină distilată
78,9% uleiu mineral 0,885
4% hidroxid de calciu
0,1% soluţie de coloare de anilină galbenă 1%
Punct de picurare 82°C

De observat la aceste reţete că procentul de hidroxid de calciu ce se indică este mai mare, în general, de cât cel necesar pentru saponificarea grăsimilor, conform cifrei de saponificare. Reţetele sunt încă empirice şi se referă mai mult la lucrul în vase deschise unde, pentru a grăbi procesul de saponificare, se cere un exces de var. Uneori acest exces se corecta în malaxorul de răcire printr'un adaus de oleină care, pe lângă neutralizarea

Scanned with OKEN Scanner

imediată a excesului de alcalinitate, mai avea calitatea de a da unsorii un luciu deosebit de frumos. In locul oleinei se mai obişnuia câteodată să se adauge la sfârşitul fabricaţiei o mică cantitate (1···3%) de lanolină (grăsime din lână) topită sau uleiu de ricin sau chiar numai un uleiu mineral greu, pentru a face unsoarea mai „filantă" şi mai lucioasă. Când aceste adausuri se făceau sub forma neutră, ele nu interveneau în chestiunea neutralizării decât eventual după un timp îndelungat de stocare. De aici proveneau probabil şi acele variaţii în consistenţa unsorii, de care se va vorbi la capitolul VIII (Proprietăţi, stabilitatea chimică), o saponificare ulterioară făcându-se în timp. In cazul grăsimii din lână, care se saponifică destul de greu, probabil că această saponificare ulterioară nu mai intervenea, cel puţin în timpul stocării la rece. Ar fi de preferat astăzi, când mai toate instalaţiile dispun de autoclave, să nu se mai adauge un exces de var.

Uleiurile minerale indicate în tabelele de mai sus nu corespund întocmai uleiurilor obişnuite de la noi din ţară, care au pentru aceleaşi viscozităţi, densităţi ceva mai mari (mai totdeauna peste 0,910).

Gradul de rafinare al uleiului mineral influenţează foarte mult coloarea unsorii, adică aspectul ei exterior. In ce priveşte însă calităţile de aderenţă, am văzut că după unele teorii asupra onctuozităţii, un grad foarte înalt de rafinare răpeşte uleiului tocmai o parte din acei compuşi care conferă materialului de uns aceste calităţi. Cum însă un uleiu este mai sensibil la îmbătrânire (oxidare) când este mai puţin rafinat, se va alege între stabilitatea lui şi calităţile de aderenţă. In general, afară de cazuri speciale, pentru unsorile consistente pentru staufere se aleg uleiuri obişnuite, rafinate, care ar reprezenta deci o medie între cele două cazuri extreme, adică uleiuri distilate, cu mulţi compuşi nestabili şi uleiuri suprarafinate.

Iată acum câteva reţete şi moduri de fabricare.
Aceste unsori pot fi fabricate în:
a) malaxoare cu încălzire indirectă (manta de aburi);
b) malaxoare cu încălzire directă (la foc);
c) o instalaţie compusă autoclav-malaxor.

a. Fabricarea în malaxoare cu manta cu aburi.
Unsoare staufer (1 şarjă cca 4000 l)

uleiu din untură	568	l
seu necomestibil	136	kg
var hidratat	89	kg
uleiu mineral	3400	l
apă	247	l
uleiu de mirban	2,5	kg

Uleiu mineral: Viscozitate 5,18°E/38°C (100°F), densitate 19···21,5°Bé (0,940···0,945).

Uleiu din untură coloare roşie sau brună. Acizi graşi liberi maximum 7% (acid oleic).

Seu necomestibil: proaspăt şi lipsit de impurităţi, coloare galbenă deschisă, punct de topire minimum 43°C. Acizi graşi liberi maximum 5% (acid oleic).

Var hidratat, cu un conţinut de 27···28% apă şi 66,6% CaO, măcinat la praf fin.

In malaxor se introduc 190 l uleiu mineral, deşeuri sau resturi de unsoare dela o şarjă anterioară şi cantităţile de uleiu din untură şi seu, prevăzute în reţetă.

Intr'un vas separat se amestecă conform enumerării: 89 kg var hidratat (praf), cu 113 l uleiu şi 274 l apă. Acest amestec se introduce în malaxor, apoi se pune dispozitivul de agitare în funcţiune şi se dă drumul aburului în manta. Conţinutul malaxorului se aduce la cca 149°C în timp de 2···4 ore. Săpunul de calciu astfel format se lasă peste noapte în malaxor, menţinându-se aburul în circuit, dar întrerupându-se agitarea.

Săpunul este apoi analizat cu scopul de a constata dacă saponificarea s'a făcut complet şi dacă conţinutul de apă este adecvat.

Analizele pe cale chimică pentru determinarea grăsimilor sau varului necombinat sunt considerate prea încete pentru scopurile practice. Tehnicienii cu multă experienţă în acest domeniu apreciază după aspectul prezentat de acesta, dacă săpunul de calciu este sau nu propriu pentru adăugarea restului de uleiu.

Un săpun moale, păstos, indică fie o saponificare incompletă, fie un exces de apă.

Un săpun fibros, mai mult sau mai puţin transparent, denotă că evaporarea apei s'a făcut într'un grad înaintat şi urmează a se adăuga un procent de apă peste cel prescris.

Săpunul trebue să fie tare şi casant, însă să nu se sfărâme prea uşor, deoarece în acest caz ar conţine un exces de var.

Dacă săpunul nu este satisfăcător, se poate corecta fie prin adaus de soluţie de sodă caustică de 20°Bé pentru saponificarea completă a grăsimilor, fie prin adaus de seu pentru neutralizarea excesului de var.

(Cantităţile exacte de adaus corectiv, se determină prin calcule stoichiometrice, având la bază determinarea acidităţii respectiv alcalinităţii săpunului).

In momentul când săpunul corespunde condiţiilor cerute, se adaugă uleiul mineral până ce cantitatea de uleiu se ridică la 1500 kg. Temperatura conţinutului malaxorului se menţine în acest timp la 100°C. Se completează cu uleiu până ce conţinutul total în uleiu al încărcăturii se ridică la 2750 kg. Se curăţă materialul depus pe pereţii malaxorului şi după ce temperatura amestecului ajunge la 82···85°C, se adaugă 16···38 l apă. Se agită timp de 10 minute, se introduc cele 2,5 kg uleiu de mirban (pentru parfumare) şi, conform reţetei, se completează cantitatea de uleiu, adăugându-se 650 l uleiu. După o malaxare de încă 15···20 minute, unsoarea gata fabricată, având o temperatură de 71···77°C se poate trece în ambalaje. Unsoarea astfel fabricată se caracterizează printr'un punct de picurare de 88···91°C şi o penetraţie malaxată dela 225 la 250°C.

b. Fabricarea în malaxoare cu încălzire directă (foc direct)

Unsoare pentru staufer

grăsime de cal	454 kg
var hidratat (praf)	68 „
apă	125 „
uleiu mineral	2724 „

Uleiul mineral folosit la fabricarea acestor unsori va avea următoarele caracteristice:

Viscozitate Engler la 38°C. (100°F)	8,65°E
Densitate	0,945
Punct de inflamabilitate	171°C
Punct de ardere	199°C

Grăsimea de cal va avea un conținut de acizi liberi de 26···45%. Deoarece această cifră variază mult dela o aprovizionare la alta, se recomandă ca aciditatea grăsimii să se determine în laborator și grăsimea să se aducă prin adaus de acid oleic la un conținut de 40% acizi liberi.

Intr'un malaxor cu încălzire directă se introduc 454 kg grăsime topită, căreia i se adaugă 378 l uleiu mineral.

Intr'un butoiu de cca 200 l se amestecă: 68 kg var cu 102 kg apă. Acest lapte de var se adaugă în malaxor și se pune în funcțiune agitatorul care se va roti cu o vitesă de 30 t/minut. După 10 minute de agitare se aprinde focul sub malaxor.

Săpunul de calciu se obține la sfârșitul unei perioade de fierbere de 1½···2 ore și se apreciază dacă este sau nu propriu fabricației după aceleași criterii indicate anterior la fabricația în malaxoarele cu manta.

Temperatura pe acest interval de timp va fi de 104···110°C.

Când compoziția săpunului este cea corectă, se introduce uleiul mineral, în porțiuni mici, pentru a se reduce tendința de spumare. Se oprește agitarea, se curăță pereții malaxorului de săpun și se introduc 23 kg apă, temperatura fiind de cca 99°C. Se pune din nou agitatorul în funcțiune și se întrerupe încălzirea. Se continuă introducerea restului de uleiu.

Această operație durează cca 3 ore.

La temperatura de 82···88°C, unsoarea este pompată printr'o sită de 40 de ochiuri/cm², pentru îndepărtarea particulelor solide de săpun și a eventualelor impurități și apoi trecută la mașina de umplut.

Unsoarea astfel fabricată după rețeta de mai sus, are un punct de picurare cuprins între 88···93°C.

c. Procedeul sub presiune

Unsoare pentru staufer

uleiu din untură	568 l
apă	53 l
uleiu mineral (visc. 5,18°E/38°C)	3406 l
var hidratat (pudră)	89 kg
seu necomestibil	136 kg
uleiu de mirban	2,7 kg

Intr'un autoclav de cca 1800 litri se introduc 100···190 l uleiu sau resturi de unsoare dela o încărcătură precedentă, 136 kg seu topit și 568 l uleiu de untură și următorul amestec:

103 l uleiu mineral, 89 kg var hidratat, 38 l apă,

făcut într'un vas separat, ingredientele fiind introduse și amestecate în ordinea enumerării.

Se închide autoclavul, se dă drumul aburului în manta, cu o presiune de cca 7 at şi se pune în funcţiune dispozitivul de agitare cu o viteză de cca 38 ture/min. Timp de 20 de minute se va menţine în interiorul autoclavului presiunea de 3,5···5,5 atm şi temperatura de cel puţin 150°C.

Conţinutul autoclavului se deşartă într'un malaxor de cca 4800 l, în care s'au introdus cca 190 l resturi de unsoare la o temperatură de 107···129°C.

Se pune dispozitivul de agitare în funcţiune şi se adaugă uleiu până ce volumul total de uleiu al încărcăturii se ridică la 1500 l. Temperatura şarjei se aduce la 100°C. Se continuă introducerea uleiului până la un volum total al şarjei de 2800 l. Temperatura fiind 82···85°C, se adaugă 15 l apă şi se agită timp de 10 minute. Se adaugă apoi 2,7 kg uleiu de mirban şi restul uleiului mineral. Se agită timp de 15···20 minute şi la 70···77°C se face umplerea butoaielor.

d. Unsori de staufer după un procedeu special

Reţeta propusă, are la bază uleiu mineral parafinos, viscozitatea 4,32°E/38°C, seu şi var. Proporţia acestor materii este variabilă în funcţie de consistenţa unsorii şi anume:

	% în greutate		
	tare	medie	moale
seu	30,00	22,00	12,00
oxid de calciu.	3,30	2,44	1,32
uleiu mineral	65,20	75,45	86,08
apă	1,50	1,11	0,60

Ambele faze ale fabricării acestor unsori, adică atât prepararea săpunului cât şi amestecurile acestuia cu uleiu mineral, au loc într'un malaxor cu manta cu aburi şi prevăzut cu un agitator mecanic, acţionat de un motor electric. Se procedează cum se arată mai jos.

Se introduce seul în malaxor şi se lasă aburul să circule în mantaua acestuia. După topirea seului se introduce varul (de preferinţă hidratat cu 25% în greutate apă) şi se pune agitatorul în funcţiune.

Urmează să se introducă o cantitate de apă, egală sau de două ori mai mare decât cea de var. Introducerea apei se va face cu precauţie, astfel încât să se prevină spumarea.

Presiunea aburului se va mări treptat, astfel încât fierberea săpunului să se facă în condiţiuni normale, evitându-se deborderea conţinutului malaxorului. Un conţinut de cca 12% acizi graşi liberi — în seu — reduce acest pericol şi totodată grăbeşte saponificarea. Se continuă fierberea şi agitarea timp de 5 ore.

După acest interval de timp, cu ajutorul unei palete, se ia o probă de săpun. Săpunul, după răcire, trebue să formeze o crustă casantă, care prin spargere să producă un sunet asemănător celui ce se aude la spargerea unei lame de sticlă sau cleiu tare. Se recomandă ca procesul de saponificare să fie controlat prin analize chimice. Numai prin practică şi cu ajutorul laboratorului se poate dobândi dibăcia de a aprecia momentul saponificării complete a seului şi totodată şi natura săpunului.

Când s'a constatat că saponificarea este completă, se adaugă un volum de uleiu mineral egal celui de seu. Introducerea uleiului se face încet pentru a nu produce răcirea săpunului. După adăugarea acestei prime tranşe de uleiu, se continuă agitarea, însă aburii se opresc pentru ca temperatura masei să scadă la cca 105···110°C.

Scanned with OKEN Scanner

Se adaugă deodată întreaga cantitate de apă, se așteaptă două-trei minute pentru ca masa să dea semne de umflare și se introduce a doua tranșă de uleiu, cât de repede posibil, pentru a se micșora temperatura, a se preveni ridicarea conținutului la nivel prea ridicat și totodată a se evita evaporarea apei.

Când masa începe să se îngroașe, se oprește intrarea uleiului timp de cca 15 minute, până ce unsoarea devine netedă și tot uleiul a fost înglobat. Se continuă adăugarea uleiului, în porțiuni mici, pentru a se preîntâmpina răcirea prea rapidă a masei la suprafață, ceea ce ar putea cauza formarea de particule solide de unsoare.

După introducerea uleiului, se continuă agitarea până ce temperatura scade la 70···80°C, când se evacuează unsoarea din malaxor.

Unii preferă să saponifice seul cu var în prezența unui volum de uleiu. Când saponificarea este completă, masa se agită 2···3 ore până ce temperatura acesteia scade la 104···110°C. Urmează adăugarea apei și continuarea fabricației după indicațiile date în metoda de mai sus.

Dificultatea acestei metode constă în faptul că pentru aprecierea procesului de saponificare, numai după aspectul săpunului, se cere multă experiență și dibăcie. Este deci cazul să se recurgă la ajutorul laboratorului.

S'a constatat că la unsorile fabricate după acest procedeu, prezența particulelor solide de săpun este mai puțin frecventă. Pentru eliminarea lor precum și a diferitelor impurități ce se pot ivi, unsorile sunt trecute prin fibre de 12x12", cu site metalice având 30···40 de ochiuri/cm². Unsorile foarte consistente se trec bine înțeles prin site mai puțin fine.

3. *Solidoluri*

In URSS, cea mai răspândită categorie a unsorilor consistente este *grupul solidolurilor*. Ele pot fi întrebuințate în toate nodurile de frecare, care lucrează în condițiuni normale, dacă temperatura în aceste noduri nu este prea ridicată. Ele se pretează la diverse moduri de alimentare (cu ajutorul stauferelor, a ungătorilor de compresiune, lubricatorilor speciali, a sprițurilor de unsoare și cu umplere manuală).

Solidolurile se mai întrebuințează în calitate de componenți pentru prepararea unsorii, pentru diferențialul și cutia de viteză a automobilelor și tractoarelor în amestec cu avtol (uleiu mineral special).

Până în 1942, în asortimentul Ministerului de Petrol al URSS erau șapte feluri de solidol:

solidol L
„ M
„ T
pres-solidol
solidol extra greu
„ de iarnă, special
„ de vară, special

Aceste soiuri de deosebeau în special prin concentrația săpunului de calciu și viscozitatea uleiului mineral care intră în compoziția lor.

Se adaugă deodată întreaga cantitate de apă, se așteaptă două-trei minute pentru ca masa să dea semne de umflare și se introduce a doua tranșă de ulei, cât de repede posibil, pentru a se micșora temperatura, a se preveni ridicarea conținutului la nivel prea ridicat și totodată a se evita evaporarea apei.

Când masa începe să se îngroașe, se oprește intrarea uleiului timp de cca 15 minute, până ce unsoarea devine netedă și tot uleiul a fost înglobat. Se continuă adăugarea uleiului, în porțiuni mici, pentru a se preîntâmpina răcirea prea rapidă a masei la suprafață, ceea ce ar putea cauza formarea de particule solide de unsoare.

După introducerea uleiului, se continuă agitarea până ce temperatura scade la 70···80°C, când se evacuează unsoarea din malaxor.

Unii preferă să saponifice seul cu var în prezența unui volum de ulei. Când saponificarea este completă, masa se agită 2···3 ore până ce temperatura acesteia scade la 104···110°C. Urmează adăugarea apei și continuarea fabricației după indicațiile date în metoda de mai sus.

Dificultatea acestei metode constă în faptul că pentru aprecierea procesului de saponificare, numai după aspectul săpunului, se cere multă experiență și dibăcie. Este deci cazul să se recurgă la ajutorul laboratorului.

S'a constatat că la unsorile fabricate după acest procedeu, prezența particulelor solide de săpun este mai puțin frecventă. Pentru eliminarea lor precum și a diferitelor impurități ce se pot ivi, unsorile sunt trecute prin fibre de 12x12", cu site metalice având 30···40 de ochiuri/cm². Unsorile foarte consistente se trec bine înțeles prin site mai puțin fine.

3. *Solidoluri*

In URSS, cea mai răspândită categorie a unsorilor consistente este *grupul solidolurilor*. Ele pot fi întrebuințate în toate nodurile de frecare, care lucrează în condițiuni normale, dacă temperatura în aceste noduri nu este prea ridicată. Ele se pretează la diverse moduri de alimentare (cu ajutorul stauferelor, a ungătorilor de compresiune, lubricatorilor speciali, a sprițurilor de unsoare și cu umplere manuală).

Solidolurile se mai întrebuințează în calitate de componenți pentru prepararea unsorii, pentru diferențialul și cutia de viteză a automobilelor și tractoarelor în amestec cu avtol (uleiu mineral special).

Până în 1942, în asortimentul Ministerului de Petrol al URSS erau șapte feluri de solidol:

solidol L
„ M
„ T
pres-solidol
solidol extra greu
„ de iarnă, special
„ de vară, special

Aceste soiuri de deosebeau în special prin concentrația săpunului de calciu și viscozitatea uleiului mineral care intră în compoziția lor.

Condiţiunile tehnice, cărora trebuiau să le corespundă diversele calităţi de solidoluri sunt date în tabela 14 (anexă).

Solidolul L este destinat palierelor cu încărcătură uşoară, lucrând cu vitese mari şi mijlocii. Solidolul L se prepară din uleiu amestec şi conţine 11···13% săpun de calciu dintr'un uleiu vegetal sau un amestec de uleiu vegetal şi sonit. Solidolul L se întrebuinţează de multe ori, pentru ungerea rulmenţilor cu bile sau cu role, cu toate că pentru acest scop este prea puţin adecvat.

In cazurile când se ung rulmenţii deschişi cu role sau cu bile, se preferă ungerea cu un solidol mai greu (solidol M, iar în cazuri izolate chiar solidol T). Acolo unde rulmenţii se ung prin pomparea unsorii cu ajutorul sprităului sau lubricatorului, este necesară o unscare mai moale (pres-solidol).

In lipsa pres-solidolului, se întrebuinţează solidolul L la ungerea şasiului de automobil cu ajutorul unui şprit sub presiune. Solidolul L este unsoarea de bază întrebuinţată în practică pentru palierele roţilor de automobil, nodurile de frecare a şasiurilor şi nodurilor de frecare a tractoarelor cu roţi sau cu şenile, atât primăvara cât şi toamna. Pentru palierele de alunecare, lucrând la temperaturi nu prea ridicate, solidolul L este unsoarea cea mai potrivită.

Solidolul M este prevăzut pentru ungerea palierelor cu încărcături mijlocii şi mari, lucrând cu vitese mici şi medii. Pentru ungerea nodurilor de frecare la un tractor, ca şi pentru palierele roţilor de automobil în timpul verii, se preferă întrebuinţarea solidolului M. Solidolul M se prepară din uleiu de maşini cu 14···17% săpun de calciu, fabricat dintr'un amestec de uleiu vegetal cu sonit.

Solidolul T era destinat ungerii mecanismelor cu încărcătură mare, lucrând cu vitese mici; de asemenea se întrebuinţează pentru ungerea mecanismelor lucrând la temperaturi relativ ridicate (60···90°C) într'o atmosferă umedă. Solidolul T trebue să se întrebuinţeze pentru ungerea pompei de apă din automobil, cu toate că în practică această pompă se unge cu solidolul M, şi uneori chiar cu solidolul L. In clasificare există chiar o unsoare specială „unsoare pentru pompe" (vezi mai jos). Solidolul T se prepară din uleiu de maşini şi conţine 18···22% săpun de calciu, fabricat cu un amestec de uleiu vegetal şi sonit.

Pentru a pune ordine în asortimentul unsorilor consistente, Comitetul Central de Standardizare pe lângă Consiliul de Miniştrii din URSS a prelucrat un proiect de standarde pentru unsorile consistente care urmau să fie fabricate în anul 1944. Acest proiect al standardului prevede o micşorare simţitoare a cantităţii de tipuri de unsori prin excluderea nu numai a diverselor unsori fabricate înainte de războiu dar şi a unei serii de unsori a căror fabricare a fost pusă la punct în timpul războiului. Unsorile prevăzute în acest proiect sunt menţionate în tabela 15. In acelaşi timp Comitetul Central de Standardizare prelucrează un standard de Stat permanent pentru asortimentul unsorilor consistente.

La baza acestui asortiment vor fi nu numai unsorile care se fabrică în momentul de faţă, ci toate unsorile care după studierea şi clasificarea tuturor nodurilor de frecare, în diversele ramuri ale industriei şi ale apărării, ar trebui fabricate. Clasificarea lor este provocată de particularităţile specifice ale diverselor grupe şi de categoriile diferite ale nodurilor de frecare. In concordanţă cu aceste cerinţe va fi prelucrat un asortiment

rațional care să conție un număr minimal de sorturi ce ar putea satisface multiplele cerințe în funcție de proprietățile lor lucrătoare.

In afară de simplificarea sorturilor unsorilor s'au mai introdus în perioada de război și diverse schimbări în caietele de sarcini pentru unele din ele.

Numărul tipurilor solidolului gras este redus la două, conform GOST-ului V 1033—42 din 1942. S'au păstrat solidolurile L și M care au cea mai mare întrebuințare. Proprietățile acestor sorturi au suferit însă schimbări fundamentale. Dacă în standardele existente mai înainte, diversele sorturi ale solidolurilor se deosebeau prin penetrațiunea, viscozitatea uleiurilor din care erau fabricate, în GOST-ul pe 1942 viscozitatea uleiului nu se mai reglementează. Se prevede numai că ambele sorturi de solidol trebue să se prepare cu un uleiu a cărui viscozitate este minimum de 2°E/50°C. Limita superioară a viscozității nu este condiționată.

Faptul că s'a renunțat la fixarea viscozității uleiului, se datorește condițiunilor specifice de alimentare cu produse petrolifere a diverselor regiuni în anul 1942. Solidolurile trebuiau preparate cu uleiurile care se găseau în perioada aceea în regiune. O limitare în viscozitatea uleiului ar fi putut provoca de multe ori întreruperea fabricației.

In GOST-ul pe 1942 e scoborîtă și temperatura de picurare (65° în loc de 70° pentru solidolul L și 75° în loc de 80° pentru solidolul M). Pentru asigurarea normelor existente în privința temperaturii de picurare, trebuiau întrebuințate grăsimi al căror conținut în acizi grași nesaturați era limitat (cifra iodului minimum 110), condițiune menționată în GOST-urile vechi.

In timpul, războiului, aceste limite au trebuit să fie desființate pentru a da posibilitate fabricilor să întrebuințeze grăsimile și uleiurile care se puteau găsi în localitate.

In tabela 16 sunt trecute condițiunile tehnice pentru solidolurile M și L conform GOST-ului 1033—42.

In caietele de sarcini din URSS, în vigoare astăzi și care ne-au parvenit nouă în baza acordurilor economice, principalul tip de solidol este acela corespunzând tipului M. Insă la determinările de calitate s'a adăugat proba de stabilitate la 60° timp de 72 de ore. După acest timp, unsoarea nu trebue să fi separat uleiu și nici să fi format o pojghiță.

Când unsoarea este fabricată numai cu uleiuri vegetale care, din cauza dublelor legături, au o stabilitate chimică mai slabă decât aceea a grăsimilor saturate, această pojghiță se formează. Ea se formează cu atât mai repede și mai ușor cu cât uleiul vegetal are indicele de iod mai mare. Intr'adevăr, o unsoare cu uleiu de floarea soarelui (I.J. = 127···136) va forma mai ușor pojghița decât o unsoare cu uleiu de bumbac (I.J. = 103···111), însă la amândouă se formează această pojghiță. Când însă se întrebuințează în rețetă, pe lângă uleiul vegetal, o cantitate de grăsimi animale sau de uleiuri vegetale hidrogenate (sonit, bumbit, ricinit), se poate evita formarea acestei pojghițe. După caietul de sarcini se vede că conținutul de săpun este de minimum 14%. Aceasta înseamnă minimum 12,5···13% acizi grași; însă o rețetă acceptabilă, în care și celelalte condiții (penetrația) să fie îndeplinite, va avea aproximativ 10···12% uleiuri vegetale și 6···8 sonit sau grăsimi animale.

Fiind lichidată lipsa de grăsimi provocată de consecințele ultimului război, se preferă să se mărească procentul de materie grasă saturată în dauna uleiului vegetal; stabilitatea chimică a unsorii este astfel și mai bună.

Scanned with OKEN Scanner

La noi în țară s'au fabricat multe unsori de staufere pe bază de uleiu de floarea soarelui sau acizi grași din uleiul de floarea soarelui sau chiar acizi grași dela rafinarea uleiului comestibil de floarea soarelui. Se întrebuințează de asemenea uleiul rămas în turtele obținute după presare; conținutul destul de mare de oxiacizi pare să nu supere la fabricarea unsorilor consistente.

O unsoare pentru staufere cu punct de picurare de 65···70°, se fabrică din 14···16% acizi grași de floarea soarelui. Inainte, această unsoare se fabrica cu o motorină grea, de coloare foarte deschisă, însă de foarte mică valoare ca material de uns; unsoarea era deschisă la coloare mai ales când mai avea și 2% oxid de zinc; consistența era plăcută, cu o penetrație de 280···320. Astăzi motorina nu mai este admisă decât pentru unsori de căruțe; se întrebuințează pentru această unsoare un uleiu mineral agricol de 2···2,5°E/50°C și inflamabilitate 160°C.

Când se majorează cantitatea de uleiu de floarea soarelui până la 18···20%, se poate obține o unsoare de 74···75°C punct de picurare. Peste această temperatură de picurare nu se poate trece cu uleiu de floarea soarelui, oricare ar fi procentul, decât printr'un mare exces de var, ceea ce însă este în dauna stabilității termice și mecanice a unsorii. Stabilitatea chimică a acestor unsori nu este prea mare, din cauza numeroaselor duble legături pe care le conține uleiul de floarea soarelui (indice de iod = 127···136); la proba de stabilitate se formează o pojghiță, chiar atunci când nu separă uleiu.

Pentru a obține o unsoare de peste 75°C se face un amestec de uleiu de floarea soarelui sau acizi grași respectivi, cu uleiu de floarea soarelui hidrogenat (sonit) sau cu seu. Astfel se fabricau și se mai fabrică în mod curent unsorile de 80···90°C punct de picurare, cu un procent de grăsime animală sau sonit de 4···8% și uleiu vegetal 8···12%.

In locul uleiului de floarea soarelui se întrebuința înainte de ultimul război și chiar în timpul războiului, uleiul de rapiță și uleiul de soia. Acum se întrebuințează mai ales uleiul de bumbac. Dintre toate uleiurile vegetale accesibile acum la noi în țară, uleiul de bumbac este cel mai valoros pentru unsori consistente. El are un oarecare procent de compuși saturați (I. J.=101···120) și unsoarea ce se obține chiar numai cu uleiu de bumbac 14···16% are punct de picurare 80···81°C, față de 70···72°C cu floarea soarelui. In combinație cu sonit sau seu 4···8% el dă o unsoare care poate îndeplini și condiția de stabilitate chimică, adică nu formează pojghiță la proba de 72 de ore la etuvă, la 60°C.

Scanned with OKEN Scanner

Variind procentul de săpun, proporţiile de grăsime animală sau sonit şi de uleiu vegetal, se poate varia după cerinţă penetraţia unsorii. Astfel cu 14% acizi graşi de rafinare şi 2% uleiu de bumbac, se poate obţine o unsoare de 70···75° punct de picurare şi 280···320 penetraţie. Cu 6% uleiu de bumbac, 6% uleiu de turte şi 4% sonit, se obţine o unsoare de 85°C punct de picurare şi 230···260 penetraţie. Cu 8% uleiu de bumbac şi 6% uleiu de turte (sau numai 13% uleiu de bumbac) şi 6% sonit, se obţine o unsoare de 92···93°C punct de picurare şi 170 penetraţie. Dacă se măreşte cantitatea de acizi graşi saturaţi sau sonit, scăzând uleiul vegetal, se măreşte punctul de picurare, dar şi penetraţia.

Penetraţia unsorilor de calciu la 25°C este cu atât mai mică (consistenţa cu atât mai mare) cu cât radicalul acidului gras are mai multe legături duble şi cu cât titrul acizilor graşi este mai mic.

4. *Unsori de calciu pentru presiuni şi încărcături mari*

Acestea sunt unsori de calciu cu puncte de picurare de 85···108°C şi penetraţia (lucrată) variind între 150 şi 280, după necesitate. Procentul de apă este de obiceiu sub 2%. Pentru fabricaţia acestor unsori se întrebuinţează aproape numai grăsimi cu indice mic de iod, adică grăsimi animale sau uleiuri vegetale hidrogenate sau cel mult grăsimi animale cu un mic adaus de uleiuri vegetale. Procentul de grăsime variază între 12 şi 20%; de cele mai multe ori se întrebuinţează grăsimile neutrale. Uleiurile minerale ce se întrebuinţează la aceste unsori sunt mai grele ca la unsorile de staufere; viscozitatea lor variază între 3 şi 10°E/50°C, însă poate ajunge în cazuri speciale şi până la 12°E/50°C.

Printre aceste unsori se găsesc unsori moi, ca cele întrebuinţate la rulmenţi sau acolo unde unsoarea se pompează cu şpriţul sau cu un sistem central de lubricatori, şi unsori de consistenţă tare ca cea întrebuinţată la pompele de apă la automobile, la elicele bărcilor, etc.

Câteva reţete:

1. 12% grăsime de oase
   3% seu
   2,5% hidroxid de calciu
   2,5% oxid de zinc
   79% uleiu de maşini rafinat, visc. 3···4°E/50°C
   0,03% coloare de anilină
   1% apă

Scanned with OKEN Scanner

2. 12% uleiu de peşte, hidrogenat
3% seu
2,5% hidroxid de calciu
2,5% oxid de zinc
79% uleiu de maşină rafinat, visc. 3···4°E/50°C
0,03% coloare de anilină
1% apă

3. 12% seu
3% oleină
2,5% hidroxid de calciu
81,5% uleiu de maşină rafinat, visc. 3···4°E/50°C
1% apă

4. 17% seu
3% hidroxid de calciu
79% uleiu de maşină rafinat, visc. 10···12°E/50°C
1% apă

5. 7% oleină
8% untură de cal
3% hidroxid de calciu
81% uleiu mineral rafinat, visc. 8···10°E/50°C
1% apă

6. 10% untură de cal
8% seu
3,5% hidroxid de calciu
77,5% uleiu de maşină rafinat, visc. 10°E/50°C
1% apă

Aceste unsori au puncte de picurare între 90° şi 105°C.

In caietele de sarcini din URSS se mai prevedea înainte o unsoare de iarnă, care să nu devie tare la temperaturi joase (uleiul ce se întrebuinţa la această unsoare trebuia să aibă congelarea sub —40°C) şi al cărei punct de picurare putea fi maicobonît (60°C) şi penetraţia mare, (275···325) şi o unsoare de vară, al cărei punct de picurare trebuia să fie minimum 90°C, iar penetraţia destul de coborîtă (150···200). In plus, cu toate că la pompele de apă se întrebuinţa şi solidolul M sau mai înainte de 1943 solidolul T, se fabrica şi o unsoare specială pentru aceste pompe. Materiile grase întrebuinţate erau în general uleiul de bumbac şi sonitul.

Dar se mai fabricau în URSS, de către fabricile de automobile, şi alte unsori în afara celor prevăzute în tabelele anexate. Astfel Velicovski arată că o unsoare (nr. 1) fabricată din uleiu de ricin (23%) saponificat cu calciu şi sodiu şi un uleiu mineral de viscozitate 3,5···4°E la 50°C, are o stabilitate termică coloidală şi mecanică foarte mare. Penetraţia este 175···210, fără amestecare.

Ea nu poate fi însă întrebuinţată acolo unde sunt necesare unsorile moi, în special acolo unde alimentaţia se face cu ajutorul şprițurilor sau pompelor de ungere.

Unsoare de calciu în brichete.

Această unsoare se prepară în general pe bază de grăsime din lână sau cu adăugarea unui gudron din grăsime din lână sau a unui bitum. Este necesar ca această unsoare să fie făcută pe bază de săpun de calciu, deoarece apa curge în mod continuu peste brichetă şi unsoarea trebue să fie insolubilă. Pentru a obţine o temperatură de picurare mai mare, se adaugă o oarecare proporţie de săpun de sodiu; aceasta mai prilejueşte şi formarea unui film mai subţire la ungere. Fabricaţia se face la temperaturi mai joase şi o oarecare cantitate de apă rămâne în unsoare.

Pe lângă grăsimea din lână se mai poate întrebuinţa seu sau sonit şi uneori chiar şi uleiuri vegetale. Proporţia de săpun este de peste 30%; după terminarea fabricaţiei, unsoarea se toarnă în tăvi. După răcire este tăiată în blocuri sau brichete.

5. *Unsori de calciu speciale*

Unsorile grafitate se întrebuinţează la ungerea roţilor dinţate, a melcilor, resorturilor, lanţurilor, etc., la elevatoare grele, la şasiuri de camioane grele, etc.

Grafitul coloidal se adaugă în unsoare după ce aceasta este terminată, într'o maşină de amestecare sau chiar în malaxorul de răcire. Pentru o mai bună omogeneizare, unsoarea se trece apoi prin valţuri. Procentul de grafit coloidal este de 2···10%.

In URSS, unsoarea de grafit este un solidol cu un uleiu viscos (10···12°E/50°C) amestecat cu grafit. In standardul respectiv nu se menţionează calitatea grafitului, conţinutul său procentual şi gradul de dispersie.

Unsorile consistente grafitate conţin de obiceiu un grafit coloidal de dispersie fină, sau un grafit foarte fin măcinat. In cazurile când unsoarea grafitată este destinată pentru mecanisme importante, este mai bine ca ea să se prepare chiar în locul şi momentul folosirii, prin amestecarea solidului de marcă corespunzătoare cu 10% grafit pur şi de bună calitate (fără cenuşă).

Grafitul care intră în compoziţia unsorilor consistente, are proprietatea de a umple complet cele mai mici neregularităţi, iar la încărcături importante acţionează ca un abraziv fin, şlefuind şi polizând suprafeţele în frecare. De aceea suprafeţele

unse cu unsori grafitate au totdeauna un aspect lucios. Un grafit de dispersie mai groasă, mai ales unul bogat în cenușă, având particule de cuarț sau alte impurități, aduce mai mult pagube decât foloase.

Unsori speciale pentru automobile. Dorința consumatorilor de unsori consistente este de a avea o unsoare cu punct de picurare înalt, mult peste 100°C, însă care să fie rezistentă la apă. Această problemă a preocupat mult pe fabricanții de unsori și s'au încercat mai multe sisteme pentru a-i da o soluționare.

Din punct de vedere chimic coloidal, problema nu este de loc simplă: trebue amestecate două sisteme coloidale, complet diferite ca structură, și s'a dovedit că existența unui asemenea amestec nu este decât rareori stabilă. Primele încercări ale fabricanților au fost îndreptate către combinațiuni de unsori de sodiu (punct de topire ridicat) și de calciu (rezistență la apă); rezultatele au fost nesatisfăcătoare și din punct de vedere al stabilității și prin faptul că punctul de topire obținut nu era totdeauna valoarea medie a celor două puncte de topire, ci de multe ori mai jos chiar decât cel al componentului cu cel mai jos punct de topire. Totuși uneori sistemul a reușit, în special în URSS. S'a mai încercat fabricarea unei unsori din patru baze (Na, Ca, Mg, Al). Aceasta pare să fi dat rezultate ceva mai bune, însă și aici punctul de picurare nu era întotdeauna cel scontat.

Iată caracteristicele unei unsori consistente pentru pompa de apă la automobile.

punct de picurare după Ubbelohde	105···150°C
coloarea	deschisă
penetrație ASTM	150···200
conținut în apă	sub 1%
conținut în săpun	15···25%

O rețetă cu punct de picurare de 105°C, apă 0,8%, penetrația 180, se fabrică din:

73%	uleiu rafinat, visc. 4···5°E/50°C
20%	acizi grași din uleiu de pește, hidrogenat
5%	hidroxid de calciu
0,02%	coloare de anilină
2%	oxid de zinc

Observații.

Aceeași rețetă se poate fabrica cu seu, în loc de acizi din uleiu de pește, cu cantitatea teoretică de hidroxid de calciu și cu eliminarea oxidului de zinc.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru puncte de picurare peste 110°C dăm mai jos următoarea tabelă de fabricaţie, la care s'a întrebuinţat un săpun cu patru baze: uleiu rafinat asfaltos visc.

18···20°E/50°C	79	75,5	68	35,5	%
stearină	13	5	—	25	%
acizi din seu	—	5	20	25	%
uleiu din untură	—	5	—	—	%
oxid de calciu	1	2	2	6	—
hidroxid de sodiu	1,5	1,5	2,5	5	%
sulfat de aluminiu	3	3,5	3,5	1,5	%
clorură de magneziu	2	2	3,5	1,5	%
conţinut în apă	0,5	0,5	0,5	0,5	%
Punct de picurare Ubbelholde	120	125	130	150	4°C
Penetraţia la 25°C	180	150	120	100	%

Această unsoare se fabrică în felul următor:

Intr'un cazan deschis, încălzit cu aburi şi având o bună agitaţie, se introduc grăsimile şi o cantitate egală de uleiu mineral. Se ridică temperatura la 100°C şi se adaugă cantitatea calculată de oxid de calciu, plus apa necesară. După aceea se pune agitatorul în mişcare şi se amestecă conţinutul cazanului atât cât trebue ca tot varul să fie absorbit. Acum se adaugă soda caustică şi eventual potasă caustică, care au fost mai întâi amestecate cu apă. Se evaporă cea mai mare parte din apă, apoi se adaugă soluţiile de cca 20% sulfat de aluminiu şi clorură de magneziu. Când reacţia s'a terminat, se evaporă restul de apă. De abia acum se adaugă restul de uleiu mineral, puţin câte puţin, şi se mai încălzeşte până când conţinutul de apă ajunge până la 0,5···0,6%. După aceea se amestecă spre răcire şi se încarcă această unsoare în cutii de tablă sau se trece printr'o maşină specială în bastonaşe subţiri.

6. *Solidoluri emulsionate*

Solidolurile emulsionate au fost studiate în URSS şi prelucrate în T. JATIM în 1940. Ele se deosebesc în mod fundamental de solidolurile grase, atât prin structura lor coloidală cât şi prin procesul lor tehnologic de preparare.

Prelucrând solidolul emulsionat, T. JATIM-ul în 1940, şi-a pus ca scop producerea nu a unui surogat, ci a unui înlocuitor preţios al solidolului gras, pentru a putea înlocui în fabricarea lui grăsimile cu produse saponificabile nedeficitare, fără să aducă vreun prejudiciu calităţii unsorii. In legătură cu aceasta s'a propus prepararea solidolurilor emulsionate cu uleiuri rafinate superioare din ţiţeiurile din Baku, un colofoniu de bună calitate şi un var superior.

După o serie întreagă de determinări şi experienţe s'a stabilit că solidolurile emulsionate, preparate după reţeta şi tehnologia propusă de T. JATIM, nu sunt inferioare solidolurilor grase pentru majoritatea indicilor. Singurul defect real al solidolurilor

Scanned with OKEN Scanner

emulsionate este un echivalent mecanic mai ridicat față de solidolurile grase preparate cu uleiurile de aceeași viscozitate și a căror echivalent mecanic al frecării interioare este mai scăzut.

Echivalentul mecanic al frecării interioare a unsorilor emulsionate este o urmare a structurii lor coloidale specifice. Acest defect are totuși o valoare practică numai în acele condițiuni de lucru unde cea mai mare valoare o are eficacitatea energetică a unsorii. Pentru mecanismele de transport care întrebuințează cea mai mare parte a unsorilor consistente universale, proprietatea cea mai de seamă nu este eficacitatea energetică (deoarece procentul energiei de deplasare consumat pentru frecare proprie a mecanismului este foarte mică), ci apărarea mecanismului de uzură. De aceea solidolul emulsionat încercat pe automobile și tractoare a arătat calități practice foarte bune.

Valoarea economică a răspândirii solidolurilor emulsionate în practică este foarte mare. Grăsimile scumpe și deficitare care se întrebuințau la fabricarea solidolurilor în cantitate de 11···14% sunt înlocuite cu sacâz, mult mai ieftin, care se introduce numai în cantitatea de 7···8%. Tehnologia simplă a procesului lor de fabricație a permis organizarea ușoară a fabricilor producătoare.

Toate acestea au contribuit la o extindere mare a acestor unsori în perioada de război.

Spre sfârșitul anului 1944 a fost acceptat un GOST nou pentru metoda de preparare și de analizare a unsorilor emulsionate (GOST 2241—43). In acest GOST se prevăd o serie de limitări în privința materiei prime și a procesului tehnologic admis pentru prepararea solidolurilor emulsionate.

S'au stabilit limitele viscozității permise a uleiului mineral întrebuințat la prepararea solidolurilor emulsionate (2···10°E/50°C). S'a reglementat aciditatea maximă a uleiului (maximum 1 mg în KOH). Calitatea sacâzului: se admite numai sacâzul de extracție de coloare galbenă sau portocalie, corespunzând GOST-ului 797—41. Se admite întrebuințarea varului numai de calitatea I-a sau a II-a după GOST-ul 1174—41, și o conducere a procesului tehnologic strict reglementată; în acest caz se admite întrebuințarea unui var de calitatea treia. Aceste delimitări în calitatea materiei prime, concomitent cu o respectare a prescripțiilor tehnologice prevăzute în același GOST, exclud posibilitatea de a fabrica solidoluri emulsionate de calitate inferioară.

Scanned with OKEN Scanner

Independent de perioada de cercetări științifice, diversele organizații și-au pus problema de a stabili dacă se mai poate îmbunătăți calitatea solidolurilor emulsionate, pentru a putea atinge calitățile solidolurilor grase.

In fabricarea unsorilor emulsionate consistente conținând săpunuri de calciu — colofoniu, sau calciu — răşinoase, operațiunile principale preliminare sunt:

a) prepararea laptelui de var sau a prafului de var;

b) prepararea soluției de colofoniu (sau a gudronului de lemn) în uleiu.

Procesul de fierbere se compune din două stadii esențiale:

a) formarea emulsiei primare, nestabile;

b) stabilizarea emulsiei, formarea și întărirea structurii.

a) *Prepararea laptelui de var, sau a varului-praf.* Prepararea laptelui de var, pentru unsorile consistente emulsionate, se face la fel ca și pentru alte unsori de calciu.

b) *Prepararea soluției de colofoniu sau de gudroane de lemn, în uleiu.* Uleiul mineral cu care se prepară unsoarea emulsionată, se încălzește până la temperatura de 90···110°, într'un rezervor cu amestecare mecanică. Se poate întrebuința amestecarea cu aer, iar la întreprinderi mici, amestecarea se poate face și manual, cu ajutorul lopeților. Colofoniul se sparge în particule mărunte și se adaugă la uleiul încălzit, în porții mici. Cantitatea colofoniului este de 50% (în greutate) față de uleiul din rezervor. Se amestecă la temperatura dată, până la disolvarea completă a colofoniului. Soluția se filtrează apoi printr'o sită și se pompează într'un vas de colectare, din care se ia pe măsura necesității, sau se pompează direct în vasul de măsurat. Această soluție de colofoniu în uleiu este un semifabricat, servind la stabilizarea emulsiei și la formarea structurii finale.

In cazurile când pentru prepararea stabilizatorului se întrebuințează gudroanele de lemn, temperatura de amestecare poate fi ceva mai joasă (80···100°C).

a) *Formarea emulsiei primare.* Uleiul mineral încălzit până la temperatura de 35···45°C se încarcă într'un vas prevăzut cu un dispozitiv de amestecare cu aer. Prezența unei surse de încălzire, proprie vasului, nu este obligatorie. Sub amestecare intensă, se toarnă în vas, peste uleiul încălzit, lapte de var în șuviță subțire. Concentrația laptelui de var se stabilește în funcție de conținutul de apă, necesar în unsoarea finită. Se ia în considerare faptul că toată apa care intră în fabricație, se păstrează și în

unsoarea finită, deoarece fierberea se conduce la temperaturi la care evaporarea apei este neînsemnată.

Dacă în locul laptelui de var se întrebuinţează var-praf, atunci el se varsă în rezervor, în cantităţi mici, şi sub o agitare intensă. După ce a fost introdus tot varul, se mai continuă amestecarea timp de 20 minute, apoi se adaugă, în curent subţire şi sub amestecare continuă, cantitatea calculată de apă.

După ce toţi componenţii au fost introduşi în cazanul de fierbere, se continuă cu barbotarea încă o oră până când se formează o emulsie omogenă.

Când nu există amestecare cu aer se poate folosi şi o amestecare mecanică intensă.

b) *Stabilizarea emulsiei. Formarea şi întărirea structurii.* Acest stadiu poate să decurgă în acelaşi rezervor ca şi cel precedent (schemă monofazică). In acest caz cazanul, pe lângă amestecarea cu aer, trebue să fie prevăzut şi cu un amestecător mecanic. La o schemă bifazică, faza aceasta se face într'un cazan separat, cu o amestecare mecanică de vitesă mijlocie (40···50 ture/minut).

In emulsia lichidă primară, care se găseşte în cazan (la o schemă bifazică emulsia lichidă se încarcă în al doilea cazan) sub o amestecare continuă, se toarnă soluţia de colofoniu în uleiu, încălzită în prealabil (sau răcită, dacă a fost preparată imediat înainte de întrebuinţare) până la temperatura de 50···70°. Se observă cum uleiul începe să se îngroaşe. Amestecarea se continuă până ce toată masa se îngroaşă într'atât, încât mai este posibilă turnarea ei printr'un şuber-ventil în vasul de măsurat.

Prin amestecarea soluţiei de colofoniu cu o emulsie primară se produce neutralizarea colofoniului cu var, care se găseşte în suspensie în emulsie. Ia naştere astfel un săpun de calciu-colofoniu care, împreună cu excesul de var ce n'a intrat în reacţie, stabilizează emulsia. Disolvându-se coloidal în faza uleioasă a emulsiei, săpunul de calciu-colofoniu, când are o concentraţie suficientă, formează cu uleiul mineral un gel, mărind astfel stabilitatea mecanică a sistemului.

Intărirea structurii. Unsorile emulsionate îşi continuă formarea un timp îndelungat după fabricarea lor. In cazuri izolate micşorarea vizibilă a penetraţiei se observă chiar 6 luni după prepararea unsorii. Acest fenomen este rezultatul unei neutralizări continue a colofoniului, care n'a intrat complet în reacţie în timpul fabricării unsorii. De asemenea procesele de coagulare, stimulate de un exces de alcalii liberi din unsoare, provoacă această terminare a structurii.

Scanned with OKEN Scanner

Schimbările care se prevăd în procesul de preparare a unsorilor emulsionate. In urma cercetărilor ştiinţifice care se fac tot timpul în URSS, se prevăd unele schimbări în procedeul tehnologic descris mai sus. S'a stabilit că, odată cu creşterea temperaturii la care se face stabilizarea emulsiei, se obţin unsori mai stabile şi mai puţin înclinate la schimbări sensibile după terminarea procesului de fierbere. In legătură cu aceasta este posibilă trecerea la o metodă de preparare „la cald", pentru care se cer cazane cu mantale de aburi. In acest caz, este probabil că va fi mai raţional procedeul cu schemă bifazică.

De asemenea s'a stabilit că la turnarea unsorii în bidoane, la o temperatură relativ mare, structura ei se formează neregulat şi unsoarea în mijlocul butoiului se deosebeşte de cea de lângă pereţii butoiului prin penetraţie şi alte proprietăţi. S'a evitat a lăsa unsoarea în cazanele în care s'a produs stabilizarea, până la răcirea completă, căci o unsoare răcită se descarcă foarte greu prin robinete obişnuite sau orificii de diametri mici. Pentru a forţa descărcarea, amestecătoarele trebue să fie prevăzute cu motoare mult mai puternice, care să asigure posibilitatea de amestecare a unei unsori puternic îngroşate.

Probabil că schimbări vor fi aduse şi în reţeta unsorii.

7. Fabricarea săpunului de calciu prin dublă descompunere

Procedeul de obţinere a săpunului prin dublă descompunere se întrebuinţează pentru prepararea unsorilor cu săpunuri hidrofobe. Uneori acest procedeu se mai întrebuinţează pentru prepararea unsorilor cu săpunuri ale metalelor alcalino-pământoase, cu toate că, în mod obişnuit, aceste unsori se prepară prin metoda saponificării directe. Procedeul se întrebuinţează, în special, pentru prepararea unsorilor cu săpun de aluminiu şi a metalelor grele.

Procedeul pentru obţinerea săpunului cu ajutorul reacţiei schimbului dublu şi a fierberii fără deshidratare se întrebuinţează uneori în URSS pentru prepararea unsorilor care conţin săpunuri de calciu, în cazurile când se cere *o lipsă totală de impurităţi mecanice,* a căror sursă principală este varul. Se fabrică întâi un săpun de sodiu al acizilor graşi, care se precipită apoi cu clorură de calciu.

Prin acest procedeu se evită operaţia complicată de obţinere a laptelui de var sau a varului praf, în schimb se adaugă o altă operaţie preparatoare: prepararea soluţiei de clorură de calciu.

Această operație se face cel mai bine în cazane cu barbotor unde se încarcă clorura de calciu, și se dă drumul, prin barbotor, la aburi vii.

Pentru saponificare se întrebuințează o soluție tare de hidroxid de sodiu care se dă cu un exces față de cantitatea necesară pentru o saponificare completă a grăsimii.

Când saponificarea este aproape terminată, se mai adaugă uneori la cleiul de săpun format o cantitate mică de uleiu mineral, care mai târziu se adsoarbe de săpunul de calciu ce se depune și ușurează prin aceasta dispersarea lui în uleiu mineral, în celelalte stadii ale procedeului. Uleiul se amestecă bine cu cleiul de săpun, având ca rezultat formarea unei emulsii omogene. Apoi se adaugă o cantitate de apă pentru diluarea emulsiei (sau a cleiului de săpun, dacă nu s'a adăugat uleiu). După aceea, în șuviță subțire și sub o amestecare atentă, se toarnă o soluție de clorură de calciu.

Săpunul de calciu, format în urma reacției, precipită. Când precipitarea se termină, se controlează soluție mamă pentru integritatea precipitării, apoi soluția se trage afară și săpunul se spală de câteva ori cu apă fierbinte și apoi rece. După aceea, o parte a uleiului mineral se toarnă în cazan și totul împreună se încălzește, sub amestecare continuă, până la temperatura de 100···105°C. Această temperatură se menține, amestecându-se tot timpul, până se evaporă cea mai mare parte a apei. Procesul își urmează cursul mai departe la fel ca la prepararea unsorilor de calciu cu saponificarea directă.

Unsori de bariu

Aceste unsori sunt foarte întrebuințate în ultimii ani ca unsori universale. Ele sunt adezive, rezistente la apă și au un punct de picurare înalt. Fabricația lor este discontinuă și destul de dificilă.

Fabricația se bazează pe faptul că, în anumite condițiuni, săpunul bazic de bariu necesar se formează din hidrat de bariu și săpun de bariu normal. Acest săpun bazic se dispersează în uleiuri formând o unsoare consistentă.

Aparatele folosite sunt niște agitatoare prevăzute cu motoare puternice (40 HP) astfel instalate, încât să se poată lucra la o presiune de minimum 7—8 at.

O șarjă se face amestecând o cantitate de seu cu uleiu mineral în proporție de 5 părți seu la o parte uleiu. Apoi se adaugă

Scanned with OKEN Scanner

hidroxid de bariu în proporţie egală cu seul. Uleiul mineral adăugat este de natură asfaltoasă sau naftenică.

La început se întrebuinţa un hidrat de bariu cu 8 H_2O şi trebuia evaporată multă apă. Astăzi se poate obţine un hidrat de bariu cu 5 H_2O, aşa că evaporarea este ceva mai scurtă. Se încălzeşte şi se agită până la evaporarea celei mai mari părţi a apei, la temperatura de 110°. In acest moment avem săpun de bariu normal. Nu se încălzeşte mai departe, căci de aici mai departe reacţia este exotermică şi se caută să fie domolită. Când se ajunge la 177—180°, urcându-se încet temperatura, se începe adăugarea restului de uleiu. Dacă se trece de temperatura de 205°, se poate întâmpla o uşoară carbonizare.

Până la 150°, masa este moale, apoi ea devine uscată şi groasă. La această temperatură se schimbă vitesa agitaţiei. Dacă este necesar se mai adaugă puţin uleiu. După câteva ore masa devine vâscoasă şi netedă ca aspect şi de coloare roşie închisă.

La acest stadiu se încep analizele de laborator. Se opreşte pentru foarte scurt timp agitaţia pentru a se lua o probă de laborator. Reacţia se continuă până ce se ajunge la o proporţie de 0,5% bază liberă. In acest moment s'a adăugat cel puţin o treime din uleiu. Deoarece unsoarea trebue să conţină 0,1—0,3% apă, se va căuta în acest stadiu să se facă rectificarea procentului de apă. După aceasta se adaugă restul de uleiu, iar unsoarea se malaxează pentru a o face moale şi netedă. Răcirea se poate termina, lucrându-se cu atenţie, în malaxor. Operaţia durează cca 10 ore.

In ultima vreme se mai fabrică şi unsori cu „săpun complex" de bariu.

Caracteristica acestei unsori constă în aceea că ea nu este untoasă ca cea de săpun bazic, ci fibroasă.

Săpunul complex se prepară din săpun normal de bariu cu adaus de săpun al unui acid gras inferior (acetat de bariu). Se face în aceeaşi instalaţie ca mai sus. Se adaugă la seul şi uleiul mineral din malaxor cantitatea necesară de hidroxid de bariu împreună cu acetatul de bariu preparat separat într'un vas de lemn sau oţel inoxidabil. Aceste două substanţe se adaugă în proporţie moleculară.

Se încălzeşte treptat timp de trei ore până când nu mai face spumă, apoi şarja se îngroaşă şi trebue să se adauge o cantitate potrivită de uleiu. Se urcă temperatura la 150° timp de două ore. La sfârşit şarja se ajustează la neutralitate. După aceasta se adaugă apă în amestec până la 0,3%, la o temperatură sub 100° şi se urcă iar temperatura pentru a o evapora complet. In acest

Scanned with OKEN Scanner

stadiu s'a adăugat cca $^2/_3$ din uleiu. Când şarja are 93° se adaugă apă (0,1···0,3%), apoi se urcă temperatura iar la 137° pentru evaporare completă. Se răceşte iar la 93° şi se adaugă restul de uleiu. Se malaxează unsoarea dela 93° la 70°, apoi se ambalează. Ambalarea se face cu ajutorul unei pompe cu piston. unsoarea trecând printr'o sită de 40 de ochiuri la ţol.

In acelaşi fel se prepară şi unsorile pe bază de stronţiu.

B. FABRICAŢIA UNSORILOR DE SODIU

1. Generalităţi

Unsorile de sodiu sunt dispersiuni coloidale de tipul „uleiu în apă", faza uleioasă formând faza interioară (dispersiunea) iar apa, respectiv săpunul de sodiu solubil în apă, faza exterioară (mediul de dispersie). Membranele de săpun învelesc picăturile de uleiu, partea hidrocarburică a materiei grase din săpun îndreptându-se spre uleiu, pe când cea carboxilică se orientează spre exterior. Acesta este şi motivul pentru care unsoarea de sodiu este atât de uşor solubilă în apă, care disolvă săpunul de Na aflat în exteriorul uleiului.

In unsorile de sodiu obişnuite, apa lipseşte aproape complet din faza exterioară sau este monomolecular legată de săpun şi, analitic, nu este determinabilă. In timpul fabricaţiei, la temperaturile mari (170···200°C) la care se lucrează de obiceiu unsorile de sodiu, apa este eliminată prin evaporare. Micul rest de apă reţinut duce la structura specială, alungită, a celulei de săpun. Aceasta cedează apa cu greutate şi, în starea elastică în care se găseşte, este trasă în lungime din cauza agitaţiei; celulele învecinate, care înglobează fiecare uleiul mineral şi eventualele bule de aer, se strâng într'un fel de snopi care, stratificaţi unii lângă alţii, dau acea structură fibroasă caracteristică unsorilor de sodiu.

Când unsoarea se încălzeşte peste 200°C (220···250°), ultimele resturi de apă se elimină şi se obţine o unsoare de sodiu netedă, cu structură untoasă, câteodată gelatinoasă, cu punct de picurare foarte înalt.

Unsorile de sodiu au proprietatea interesantă că pot fi încălzite peste punctul de picurare fără ca să se descompună. Unsorile de calciu, încălzite peste punctul de picurare, se descompun şi nu mai pot fi readuse la structura dinainte, pe când cele de sodiu, după această încălzire, pot fi readuse la starea iniţială.

Scanned with OKEN Scanner

De aceea ele pot fi întrebuinţate în paliere greu încărcate şi la temperaturi înalte, mai ales în paliere supuse căldurii prin radiere (cilindri găuriţi prin care trec aburi).

De asemenea unsorile de sodiu mai au proprietatea de a putea adsorbi în stare finită, la rece, uleiu mineral în cantităţi mari, în anumite condiţiuni de lucru, rămânând totuşi în stare de dispersie coloidală, utilizabilă ca atare (geluri reversibile). Aceste unsori fluidificate cu uleiu formează acele uleiuri care nu stropesc, pentru războaiele de ţesut.

Unsorile consistente pe bază de săpun de sodiu se caracterizează deci în general prin:

— puncte de picurare ridicate;
— structură fibroasă;
— lipsă de rezistenţă la apă.

Aceste unsori sunt destinate ungerii la temperaturi variind de la temperatura normală a camerei la 160°C şi uneori chiar peste această temperatură. Ele nu se întrebuinţează la temperaturi joase, deoarece indicele lor de consistenţă are valori adecvate numai pentru temperaturile medii şi ridicate, nu şi pentru cele scăzute.

Datorită structurii lor fibroase ele sunt rezistente la frământare şi sunt recomandate pentru ungerea rulmenţilor.

Lipsa de rezistenţă la apă le face improprii ungerii locurilor cu acces de apă.

Datorită acestor caracteristici, unsorile pe bază de săpun de sodiu pot fi imediat recunoscute cum se arată mai jos.

Se ia o probă de unsoare şi se malaxează în mână sau pe o placă de sticlă cu o cantitate de apă. Prezenţa săpunului de sodiu este indicată prin apariţia unei colorăţii lăptoase.

Apa în cantităţi limitate nu este dăunătoare, deoarece se formează emulsii având proprietăţi de ungere. Apa în cantităţi mari însă spală unsoarea de pe suprafeţele metalice.

S'a căutat să se confere unsorilor de acest tip impermeabilitatea la apă prin încorporare de substanţe ca: cleiu, firnisuri, uleiu de in, cazeină, gumă, shellak, cauciuc, silicaţi, sau amestecuri din acestea, fără mare succes însă.

Unsorile de sodiu se pot fabrica uneori şi cu o structură netedă, prin metode speciale de fabricaţie.

Unsorile pe bază de sodiu având în compoziţie uleiuri vâscoase, din cauza fenomenelor de oxidare, îşi măresc consistenţa în timpul stocajului.

Scanned with OKEN Scanner

Intrebuinţările numeroase pe care le au aceste unsori sunt datorite stabilităţii lor termice şi mecanice.

2. Săpunul de sodiu, reacţii specifice

Săpunul de sodiu se obţine fie din grăsimi şi uleiuri vegetale şi animale (gliceride), fie din acizi graşi (acizi alifatici superiori) prin fierbere cu o soluţie de sodă caustică (NaOH).

In prima ipoteză, reacţia chimică ce are loc este denumită saponificare, iar în a doua neutralizare.

a) *Procesul de saponificare*

In general grăsimile naturale sunt alcătuite din gliceride complexe, adică la radicalul gliceric sunt legate 2 sau chiar 3 grupe de acizi diferiţi; exemplu: seul de bou conţine: 32% oleo-palmito-stearină, 23% palmito-dioleină, 15% oleo-dipalmitină, 11% stearo-dioleină, 17% gliceride compuse numai din acizi saturaţi.

Gliceridele cu un singur acid sunt rare şi se întâlnesc numai în acele grăsimi ce au unul din acizi în proporţie covârşitoare, de exemplu trioleina din uleiul din sâmburi de măslin, cu un conţinut de 80···90% acid oleic, triricinoleina din uleiul de ricin în care 80···85% din totalul acizilor îl formează acidul ricinoleic.

Pentru explicarea mecanismului saponificării se consideră grăsimile ca trigliceride simple, adică cei trei hidroxili ai glicerinei sunt esterificaţi cu acelaşi acid, de exemplu palmitic, oleic, sau stearic, etc.

Astfel considerând o trigliceridă şi anume trioleina, fazele procesului de saponificare sunt reprezentate prin următoarele ecuaţii chimice:

I.

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ CH{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ \text{trioleină} \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ \text{dioleină} \end{array} + C_{17}H_{33}{-}COONa$$

oleinat de sodiu

II.

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ \text{dioleină} \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OOC{-}C_{17}H_{33} \\ \text{monooleină} \end{array} + C_{17}H_{33}COONa$$

oleinat de sodiu

III.

$$\begin{array}{l} CH_2—OH \\ | \\ CH—OH \\ | \\ CH_2—OOC—C_{17}H_{33} \\ \text{monooleină} \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CH_2—OH \\ | \\ CH—OH + C_{17}H_{33}COONa \\ | \\ CH_2—OH \\ \text{glicerină + oleinat de sodiu} \end{array}$$

In concluzie, ecuaţia generală reprezentând formarea săpunului este:

$$\underset{\text{grăsime}}{C_3H_5(OCO—R)_3} + 3NaOH = \underset{\text{glicerină}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\underset{\text{săpun}}{R—COONa}$$

în care R indică radicalii acizilor cu un număr de carbon mai mare de 10.

b) *Aplicarea legii maselor*

După teoria legii acţiunii maselor, vitesa de saponificare este la început rapidă, apoi scade treptat până la stabilirea echilibrului.

Considerând că procesul de saponificare se desfăşoară conform ecuaţiei chimice generale arătate mai sus şi notând concentraţiile molare cu:

a = concentraţia iniţială a grăsimii;
b = concentraţia iniţială a sodei caustice;
x = cantitatea de grăsime saponificată după intervalul de timp t,

vitesa reacţiei se poate exprima prin formula:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a—x)\ \ (b—x)^3$$

k fiind constanta reacţiei.

Există însă posibilitatea ca reacţia să nu fie de tip tetramolecular (trei molecule de NaOH şi o moleculă de trigliceridă), ci de tip bimolecular, la care o moleculă de NaOH reacţionează cu o moleculă de trigliceridă, procesul de saponificare producându-se în trei faze. Deoarece analiza mono- şi distearinei este anevoioasă şi formula de mai sus indică grosomodo vitesa reacţiei, pentru scopuri practice se poate considera că iuţeala reacţiei pentru una din fazele saponificării este proporţională cu iuţeala medie a seriilor celor trei reacţii. In această ipoteză vitesa reacţiei bimoleculare se exprimă prin:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a—x)\ \ (b—x)$$

constanta reacţiei (k) este atunci:

$$(1)\quad k = \frac{1}{(a—b)\ t} \log \frac{(a—x)b}{(b—x)a}$$

Dacă însă b este mai mare decât a, iar a mai mare decât k, formula devine:

$$(2)\quad k = \frac{1}{(b—a)\ t} \log \frac{(b—x)\ a}{(a—x)\ b}$$

Când aplicăm formula (2) saponificării în autoclav sau în malaxor în prezența uleiului mineral, găsim că timpul
t în ore este = 7 pentru saponificarea în malaxor și
= 2 pentru saponificarea în autoclav.
Deci constanta reacției k va fi:

$$k_m = \frac{2}{7} k_a$$

adică

$$k_m < \frac{1}{3} k_a$$

k_m = constanta pentru saponificarea în malaxor
k_m = constanta pentru saponificarea în autoclav.

Dacă legea maselor se aplică saponificării în prezența uleiului mineral, iuțeala de formație a săpunului este proporțională cu masele active de grăsime și sodă caustică prezente.

Conform sensului teoriei cinetice, admițând că o reacție între două molecule are loc numai în momentul când acestea se ciocnesc, iuțeala reacției trebue să fie proporțională cu numărul șocurilor, care la rândul lor sunt proporționale cu concentrația (moli la litru) fiecăreia din substanțele (A_1 și A_2), ce reacționează.

Considerând reacția:

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows B_1 + B_2$$

rezultă că:

$$(1)\ V = k \cdot a_1 \cdot a_2 \qquad V_1 = k_1 \cdot b_1 \cdot b_2$$

în care:
V = vitesa reacției dela stânga la dreapta;
V_1 = vitesa reacției dela dreapta spre stânga;
a_1, a_2, b_1, b_2 = concentrațiile (moli la litru) ale substanțelor respective;
k, k_1 = factorii de proporționalitate = constantele de vitesă ale reacțiilor respective.
Condiția de echilibru este satisfăcută când $V = V_1$ deci:

$$(2)\ k \cdot a_1 \cdot a_2 = k_1 \cdot b_1 \cdot b_2 .$$

în care raportul dintre cele două constante de vitesă este definit drept constanta de echilibru K (legea acțiunii maselor Guldberg și Waage).

$$(3)\ K = \frac{k}{k_1} = \frac{b_1\ b_2}{a_1\ a_2}$$

După această lege, raportul dintre produsul concentrațiilor substanțelor rezultate din reacție și produsul concentrațiilor materiilor prime este constant.

In cazul de față:
substanțe rezultate = glicerină și săpun (B_1 și B_2)
materii prime = grăsime și sodă caustică (A_1 și A_2)

$$K = \frac{\text{(moli de glicerină, la echilibru) (moli de săpun, la echilibru)}}{\text{(moli de gliceridă, la încărcăre) (moli de sodă, la încărcăre)}}$$

In mod teoretic, dacă se cunoaşte constanta de echilibru K, cunoscând concentraţiile materiilor prime se pot calcula concentraţiile substanţelor rezultate sau randamentele.

Cum însă legea se aplică exact numai soluţiilor foarte diluate, nu este de mirare că se obţin adesea calcule eronate, când se aplică ecuaţia de mai sus în medii de reacţie vâscoase şi în prezenţa unor substanţe străine reacţiei.

Din experienţele făcute rezultă că efectele concentraţiilor soluţiei asupra constantei de echilibru sunt mici.

In practica reală însă, formarea aburilor în masele ce reacţionează, pierderea umidităţii şi o malaxare insuficientă sunt factori ce împiedecă calculele precise:

Exemplu:

	gram moli/l		
— materii prime	A	B	C
seu (oleo-stearină)	0,160	0,160	0,736
NaOH	0,510	0,538	2,370
— materii rezultate			
săpun	0,578	0,578	2,650
glicerină	0,185	0,185	0,853
K constanta de echilibru	1,310	1,284	1,296

In exemplele A şi C s'a considerat excesul de sodă caustică faţă de cantitatea necesară în procesul de saponificare de cca 6%, iar în exemplul B cca 12%. Aplicându-se legea maselor în fiecare caz, s'a constatat că valorile în primul şi al treilea caz sunt aproximativ egale, iar în al doilea valoarea acesteia a scăzut.

Interpretând aceste rezultate se conchide că dacă raportul dintre glicerină şi alcalii rămâne constant, uleiul şi apa au o influenţă redusă asupra constantei de echilibru, însă prin dublarea excesului de alcalii, constanta se micşorează.

c) *Temperatura de saponificare*

S'a văzut mai sus să procesul de saponificare are o durată mai scurtă dacă are loc în autoclav. Justificarea ştiinţifică pentru afirmaţia de faţă o constitue faptul că reacţia este accelerată de temperatură.

Pe când în malaxor temperaturile trec rareori de 105°C, în autoclav la o presiune a aburilor din manta de cca 7 at, se înregistrează temperaturi de cca 150°C şi presiuni de cca 5 at.

Prin ridicarea temperaturii, vitesa de saponificare creşte, deci echilibrul se stabileşte mai repede.

Relaţia dintre temperatură şi constanta vitesei de reacţie se exprimă prin în formula lui Van't Hoff (1884):

$$k_1 = k_0 e^{\frac{A\,(T_1 - T_0)}{T_0 \cdot T}}$$

în care:

k_0 şi k_1 = constantele iuţelii la temperaturile respective T_0 şi T_1
e = baza sistemului neperian de logaritmi
A = constantă.

d) *Neutralizare*

Acizii graşi rezultaţi ca subproduse la fabricarea glicerinei prin scindarea grăsimilor sunt întrebuinţaţi pe scară din ce în ce mai mare în industria unsorilor consistente.

Fabricarea săpunurilor din acizi graşi are la bază o simplă reacţie de neutralizare, care la cald se produce spontan şi nu necesită un exces de alcalii. Acest proces de neutralizare are loc după ecuaţia generală:

$$\underset{\text{acid gras}}{R—COOH} + \underset{\substack{\text{sodă}\\\text{caustică}}}{NaOH} = \underset{\text{săpun}}{R—COONa} + \underset{\text{apă}}{H_2O}$$

în care R este radicalul acidului folosit ca ingredient.

Dacă în loc de sodă caustică se întrebuinţează carbonat de sodiu, reacţia se exprimă astfel:

$$\underset{\text{acid gras}}{2R—COOH} + \underset{\substack{\text{carbonat}\\\text{de sodiu}}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{săpun}}{2R—COONa} + \underset{\substack{\text{bioxid}\\\text{de carbon}}}{CO_2} + \underset{\text{apă}}{2H_2O}$$

Acizii graşi sunt foarte apreciaţi în industria unsorilor consistente, prezentând multe avantaje faţă de gliceride. Săpunurile din acizii graşi se pot fabrica direct în malaxor, deoarece viteza reacţiei este mai mare şi factorul timp nu mai impune întrebuinţarea autoclavelor. De asemenea se pot prepara săpunuri cu caracteristici nete, având posibilitatea de a selecţiona acizii componenţi. Nu se mai produce glicerina, a cărei prezenţă poate avea ca efecte: micşorarea punctului de picurare, lipsa de transparenţă şi omogeneitate, etc. de evitat neapărat la unele unsori consistente.

Pe lângă aceste avantaje de ordin tehnic prezintă şi avantaje de ordin economic, printre care se citează obţinerea unui randament de săpun mai ridicat decât prin saponificarea grăsimilor, realizându-se un plus de 5% săpun.

e) *Caracteristicile săpunului de sodiu*

Săpunurile de sodiu, săruri ale acizilor graşi saturaţi, sunt uşor solubile în apă. Din tabela următoare rezultă că solubilitatea în apă a săpunurilor variază în sens invers cu greutatea moleculară corespunzătoare acizilor respectivi.

TABELA VIII

SOLUBILITĂȚILE SĂPUNURILOR DE SODIU ALE ACIZILOR GRAȘI

	Temperatura de separație din soluțiile apoase					Punctul de topire al săpun.
Sarea de sodiu a acidului	25 %	20 %	15 %	10 %	1 %	
stearic		69 °C	68 °C	63 °C	60 °C	260 °C
palmitic		62 °C			45 °C	270 °C
miristic		53 °C			31 °C	250 °C
lauric	45 °C	37 °C			11 °C	255 °C
elaidic (izooleic)		45 °C			35 °C	225 °C
oleic	14 °C				--18 °C	232 °C
erucic		35			27 °C	230 °C

Examinând această tabelă se mai constată și variația punctelor de picurare ale săpunurilor în funcție de acidul gras conținut.

Materiile grase saturate, care în general sunt solide, dau săpunuri tari, iar cele nesaturate, care în general sunt lichide dau săpunuri moi.

Săpunurile tari nu se pot obține decât prin saponificare cu sodă caustică. Aceste săpunuri au însușiri coloide și apar sub forma de geluri sau soluri.

3. Factorii care influențează caracteristicile unsorii de sodiu

Caracteristicile unsorilor consistente pe bază de săpun de sodiu sunt influențate de numeroși factori printre care cei mai importanți sunt:

a) natura materiei grase;
b) caracteristicile uleiului mineral;
c) temperatura și vitesa acestei temperaturi în timpul saponificării;
d) raportul dintre cantitatea de sodă caustică și materia grasă;
e) gradul de deshidratare (conținutul de apă);
f) vitesa de răcire.

a) *Natura materiei grase*

Compoziţia şi puritatea materiei grase au un efect pronunţat asupra structurii, punctului de picurare şi aspectului produsului finit. Pentru a obţine un săpun tare este necesar un anumit procent de acizi saturaţi superiori, palmitic şi stearic. Se va lucra deci cu grăsimi animale şi hidrogenate (grăsimi solide).

Uleiurile hidrogenate de floarea soarelui (sonit), de bumbac (bumbit), de ricin (ricinit) sunt întrebuinţate pe scară întinsă în industria săpunului şi unsorilor consistente, pentru a înlocui grăsimile solide naturale (seul, în general).

Grăsimile cu un procent mare de acizi nesaturaţi (grăsimi lichide) dau săpunuri moi. Pentru a obţine săpunuri tari trebue folosite uleiurile lichide în amestec cu grăsimi solide.

Acizii graşi selecţionaţi, întrebuinţaţi curent la prepararea săpunurilor, dau posibilitatea să se obţină săpunuri selecţionate (ex. fie numai stearat, palmitat sau oleiat, fie amestecuri din acestea, etc.).

b) *Caracteristicile uleiului mineral*

Săpunul de sodiu poate forma unsori destul de bune atât cu uleiuri minerale bine rafinate (cu acid sulfuric şi pământ) cât şi cu uleiuri distilate. Uneori în componenţa acestor unsori fibroase se adaugă cantităţi variabile de bitum, cu scopul de a se obţine o unsoare cu structură mai netedă.

De asemenea proprietăţile unsorilor de sodiu vor mai fi influenţate şi de natura uleiului mineral întrebuinţat la fabricaţie. Uleiurile minerale care prezintă o anumită variabilitate chimică, adică uleiurile aromatice şi naftenice, dau mai uşor unsori de sodiu decât uleiurile parafinice. De asemenea cele provenind din ţiţeiuri asfaltoase dau cel mai uşor aceste unsori. Este greu să se lucreze o unsoare de sodiu cu uleiu parafinic, puterea lui de peptizare pentru săpunuri de sodiu fiind mult mai mică decât la cele asfaltoase. Când vrem totuşi să întrebuinţăm un uleiu mineral de origină parafinoasă, trebue să micşorăm la minimum cantitatea de sodă caustică necesară saponificării şi să răcim cât mai repede încărcătura, ca să nu se formeze cocoloaşe de săpun. In schimb, uleiurile de origină parafinoasă dau unsori cu fibra ceva mai scurtă şi mai puţin aparentă ca cele asfaltoase. La unsorile

Scanned with OKEN Scanner

fabricate cu uleiuri asfaltoase fibra se poate scurta într'o oarecare măsură prin întrebuinţarea unui exces de sodă caustică, aceasta de cele mai multe ori însă în dauna stabilităţii unsorii.

c) *Temperatura şi vitesa creşterii temperaturii şi timpul saponificării*

Aceşti factori pot influenţa de asemenea caracteristicile unsorii. Formarea săpunului are loc — după toate probabilităţile — în concordanţă cu legea fazelor.

După cercetătorii sovietici, procesul de fierbere a unsorilor de sodiu se petrece în felul următor: primele faze ale procesului de fierbere a unsorilor sodice nu se deosebesc cu nimic de fazele corespunzătoare în procesul de fierbere a unsorilor de calciu. Totuşi faza de evaporare nu se termină prin aducerea concentraţiei de apă până la minimul dorit, ci continuă până la o distrugere completă a emulsiei.

In acest caz, săpunul cade (din sistemul descompus) sub formă de bucăţele mici, care încep să se umfle în uleiu şi cad la fund sau se ridică deasupra ca o spumă. O acţiune termică prelungită conduce la dispersarea acestor bucăţi şi la trecerea lor în starea unei soluţii coloidale în uleiu mineral (sol).

In funcţie de concentraţia săpunului în această fază, în soluţia coloidală poate trece ori tot săpunul, ori numai o parte, iar restul, continuând să se umfle în uleiu şi mărindu-şi mereu volumul, rămâne în masa în fierbere sub forma de înglobări eterogene. Când amestecarea mecanică este prelungită, aceste înglobări, fără o altă creştere a temperaturii, continuă să se disperseze şi trec şi ele într'o soluţie coloidală. Viscozitatea acestei soluţii se măreşte şi în mod practic; creşterea viscozităţii poate duce la o pierdere a fluidităţii, deci la formarea gelului.

Când concentraţia săpunului este relativ mare, formarea gelului este posibilă şi are ca urmare o contopire directă a complexelor umflate, adsorbind mediul înconjurător, adică soluţia coloidală de săpun în uleiu.

Cu ajutorul acţiunii mecanice dispersarea se poate activa. Dimpotrivă, în lipsa acţiunii mecanice, se desvoltă mai favorabil procesul de umflare.

Scanned with OKEN Scanner

Uneori, pentru trecerea întregii mase în stadiul de gel, se cere să se continue urcarea de temperatură, care provoacă o dispersare completă a săpunului în uleiu, până la formarea unei mase de gel.

Când s'a atins formarea gelului, fierberea poate fi terminată și începe răcirea. Uneori, dacă dispersiunea s'a produs bine în faza solului și s'a format o masă destul de omogenă, fierberea se poate opri și la acest stadiu. In acest ultim caz, unsoarea trece prin ambele faze de răcire: faza gelatinizării și faza formării prin coagulare a unsorii. Dacă gelul a luat naștere chiar în timpul procesului de fierbere, în urma dispersiei termice sau a umflării, atunci o valoare reală are numai faza a doua a răcirii.

Gelatinizarea care se produce în prima fază de răcire este o urmare a pierderii mobilității complecșilor disolvați, în urma scăderii temperaturii.

Coagularea interioară, care se petrece în a doua fază de răcire, este de fapt procesul de mărire și de întărire a stabilității elementelor structurale de bază ale unsorii, însoțită de o aranjare a poziției lor (coagularea orientată).

In acest stadiu iau naștere și elemente microcristaline, care par să cadă din sistemul coloidal, dar se mențin în el, sub formă de suspensie coloidală, despre care s'a mai vorbit anterior (structura unsorilor, cap. IV).

Dacă după stadiul de formare a gelului se continuă creșterea temperaturii, atunci deseori în practică începe dispersarea termică a elementelor structurale ale gelului și masa își recapătă fluiditatea, trecând în stare de sol, a cărui viscozitate descrește vizibil cu creșterea temperaturii.

Când după acest stadiu începe răcirea, unsoarea trece prin ambele faze de răcire, iar gelul, care a luat naștere, în acest caz. în prima fază de răcire, se deosebește prin structură și deci și prin proprietățile sale de gelul format în urma dispersiunii termice, a umflării sau gelatinizării masei, aduse în cazanul de fiert numai până la stadiul de sol. Deci cele trei tipuri de geluri se deosebesc între ele.

De aceea și după a doua fază de răcire se obțin produse finale deosebite între ele și prin structura și prin proprietățile lor.

Dacă se continuă cu încălzirea, se atinge un stadiu de dispersie care se apropie de cea moleculară. Atunci se produce o disolvare a elementelor structurale ale solului, mai puțin depen-

Scanned with OKEN Scanner

dent în structura şi proprietăţile sale de elementele structurale formate în stadiile anterioare ale răcirii, se obţine un produs deosebit prin structura şi proprietăţile sale, de produsele aduse doar la stadiile anterioare de fierbere.

Temperaturile la care se produc diversele stadii ale procesului de fabricare a unsorilor consistente sodice depind de concentraţia săpunului, de gradul de saturare, greutatea moleculară şi de prezenţa grupelor hidroxili la acizii graşi saponificabili, de compoziţia chimică a uleiului mineral, de viscozitatea lui şi de prezenţa în masa de fierbere a agenţilor de peptizare şi stabilizare.

Aceste temperaturi sunt cu atât mai scăzute, cu cât există mai multe centre active (legături duble, grupe hidroxili) în acizii graşi şi cu cât structura lor este mai arborescentă. Ele sunt mai scăzute la fierberea cu uleiuri minerale din ţiţeiuri asfaltoase, mai ridicate la întrebuinţarea uleiurilor minerale din ţiţeiuri naftenice şi cele mai ridicate la întrebuinţarea uleiurilor minerale parafinoase. Ele sunt cu atât mai ridicate cu cât uleiul mineral este mai rafinat şi cu cât sunt mai rafinate grăsimile sau acizii graşi. Unii autori pretind că ele sunt cu atât mai scăzute cu cât viscozitatea uleiului mineral este mai mare, cu toate că pentru uleiurile minerale cele mai puţin vâscoase se observă şi o tendinţă contrară.

Destul de aproximativ se pot da următoarele limite de temperatură, caracteristice pentru diversele stadii ale fierberii unsorilor sodice:

a) descompunerea emulsiei 105···120°;
b) formarea solului lichid 110···140°;
c) formarea gelului 120···150°;
d) descompunerea termică a gelului 130···200°;
e) descompunerea termică a solului 150···250°;
f) gelatinizarea la răcire — dela temperatura maximă de încălzire până la temperatura de pierdere a fluidităţii 200···70° şi
g) încălzirea de coagulare a unsorii sub 100°.

Când se fierbe o unsoare de sodiu în prezenţa uleiului mineral şi a apei se obţine o unsoare buretoasă şi această structură buretoasă nu mai poate fi schimbată prin niciun fel de prelucrare mecanică. Nici măcar în moara coloidală structura fibroasă nu se poate schimba. Punctele de topire ale săpunurilor de sodiu curate se găsesc între 230 şi 270°. Punctul de picurare al unsorii de sodiu se produce într'un interval lung de temperatură, corespunzând fazelor mai sus arătate. Uneori picătura cade, fără ca unsoarea să fie topită, sub forma unui mic cilindru.

Scanned with OKEN Scanner

d) *Raportul dintre cantitatea de sodă caustică și materia saponificabilă*

Acest raport are influență atât asupra punctului de picurare cât și asupra structurii unsorii. Excesul de sodiu micșorează tendința unsorii de a forma fibre lungi și totodată conferă unsorii un punct de picurare mai ridicat.

Excesele prea mari trebue evitate atât pentru a împiedeca precipitarea săpunului cât și pentru a menține alcalinitatea unsorii finale la limita fixată prin caietele de sarcini. La calcularea excesului, în afară de factorii de mai sus, trebue să se țină seama și de compușii uleiului mineral, care eventual ar putea reacționa cu alcaliile.

In practică, la cantitățile teoretice de alcalii indicate în tabela 1 pentru saponificarea materiilor grase, se calculează excese variind între 1 și 20%, în funcție de factorii indicați mai sus.

e) *Conținutul în apă*

Prin încălzirea unsorii între 175 și 210°C, temperatura fiind condiționată de compoziția respectivă, ea se topește, devenind lichidă. In aceste condițiuni, practic ar trebui ca apa să fie eliminată cantitativ din sistem, totuși se mai constată urme. La răcirea rapidă a lichidului astfel obținut, se formează un gel clar, care este distrus prin malaxare mecanică. La răcire lentă însoțită de agitație, se produce o unsoare fibroasă, cu structură normală.

Dacă procesul de deshidratare are loc până la 260°C, se obține un produs cu structură netedă, condiționată însă și de întrebuințarea unui exces de sodă adecvată.

f) *Vitesa de răcire*

Iuțeala cu care se face răcirea unsorii are un efect puternic asupra aspectului ei și anume: răcirilor lente le corespunde o structură mai fibroasă decât celor rapide.

Unsorile de sodiu moi, răcite brusc și fără agitație, prin turnarea unsorii fierbinți în tăvi plate, capătă o structură mai puțin fibroasă. Metoda se întrebuințează pentru unele unsori speciale, lucrate cu uleiuri subțiri și care nu trebue să fie fibroase. Unsoarea de sodiu obișnuită fibroasă se răcește treptat în malaxoare cu agitație. Unsorile de sodiu foarte tari și care s'au fabricat la temperaturi înalte pot fi amestecate spre răcire pentru a obține o unsoare fibroasă, însă pot fi de asemenea turnate în tăvi plate pentru a obține un material de uns aproape solid, care după răcire se taie în brichete.

Scanned with OKEN Scanner

Unsorile de sodiu cu fibră scurtă au o fibră de cca 10 microni lungime, cele cu fibra lungă până la 100 microni lungime. Vaselinele foarte filante, ca de exemplu „petrolatum"-ul de gen american, servesc la fabricarea de unsori fibroase, pe când ceara de albine, ceara montană, ceara din lână, acizii graşi din grăsimea din lână şi chiar şi ceara de petrol servesc la scurtarea fibrei.

4. Mersul fabricaţiei unsorilor de sodiu

Pentru unsorile de sodiu este preferabil să se saponifice grăsimi cu un indice de iod cât mai mic, adică seu, grăsime de oase, grăsime din lână, untură de porc, grăsime de cal, uleiu de peşte hidrogenat. Când aceste grăsimi nu se găsesc în abundenţă, se amestecă în compoziţie şi uleiuri vegetale. Uleiurile minerale întrebuinţate la unsorile de sodiu sunt în general mai grele ca cele întrebuinţate la unsorile de calciu. Saponificarea se face uşor cu uleiurile asfaltice, este însă dificilă cu uleiurile parafinice; în aceste cazuri trebue recurs la unele artificii pentru a le înglobа. Temperatura de regim în timpul fabricaţiei este mai mare la unsorile de sodiu decât la cele de calciu. Ea este în medie la început de 150°, pentru a se ajunge la sfârşitul operaţiunii la 190···200° şi în anumite cazuri până la 250°.

a) *Saponificarea în vas deschis*

Se face de obiceiu cu foc direct şi se deosebesc două cazuri:

1. Cu acizi graşi: cantitatea necesară de acizi graşi amestecată cu o treime din cantitatea totală de uleiu mineral se saponifică treptat cu cantitatea de sodă caustică calculată teoretic, evaporând apa în acelaşi timp. După terminarea saponificării se evaporă apa până la 140···150°, apoi se adaugă foarte încet restul de uleiu mineral încălzit la 90°, circa 20% din cantitate într'o oră, menţinând temperatura constantă. Această temperatură variază între 120 şi 150°, după natura uleiului întrebuinţat. Cu uleiuri uşoare se lucrează la temperaturi mai mici. Când tot uleiul a fost încorporat, se ridică temperatura la 190···220°, iar în unele cazuri chiar până la 250°. Răcirea se poate face în două feluri la unsorile de sodiu: se malaxează spre răcire, scăzând încet temperatura, sau se răceşte brusc fără malaxare, turnând unsoarea caldă în strat subţire în tăvi sau bazine. Unsoarea de sodiu malaxată spre răcire este fibroasă, cea turnată şi răcită brusc este puţin cristalină şi mult mai puţin fibroasă.

Scanned with OKEN Scanner

2. Cu uleiuri și grăsimi neutrale: cantitatea de materie grasă necesară încărcăturii și o egală cantitate de uleiu mineral se amestecă împreună și la 65···70°C se adaugă dintr'odată leșia de sodă calculată (10···20% exces față de cantitatea teoretică). Se amestecă vreo câteva ore, urcând treptat temperatura până la 150°C. Când saponificarea este terminată și apa evaporată, se începe adăugarea restului de uleiu mineral, care se toarnă foarte încet — 20% din cantitate într'o oră — menținând temperatura de 120···150°. După ce tot uleiul a fost încorporat, se ridică temperatura la 190···200° sau peste 200°, după necesitate, apoi se răcește ca la saponificarea cu acizi grași.

b) *Saponificarea în autoclav*

Cantitatea necesară de materie grasă plus o egală cantitate de uleiu mineral și cantitatea teoretică de sodă caustică se saponifică la 5···8 at, temperatura de regim fiind 150···160°, timp de 30···40 minute. Apoi se trece într'un evaporator cu foc direct sau cu circulație de uleiu. Prin detentă se evaporă cea mai mare parte din apă. Puțina apă rămasă se evaporă destul de ușor și materialul nu se mai umflă așa de periculos ca la saponificarea în vas deschis. Restul operațiunii este același ca la saponificarea în vas deschis. Dacă se dispune de mai multe evaporatoare și malaxoare de răcire pentru un autoclav, se pot obține atât la unsorile de calciu cât și la cele de sodiu, mari economii de timp, distribuind pe rând câte o încărcătură de bază de unsoare la fiecare oră sau oră și jumătate.

Săpunurile fabricate se trec în malaxoare și se evaporă, apoi li se adaugă uleiul mineral. Iuțeala introducerii uleiului și prepararea unsorii este în funcție de următorii factori:

— temperatura săpunului;
— temperatura uleiului mineral;
— compoziția săpunului;
— compoziția uleiului mineral;
— modul de agitare;
— gradul de deshidratare.

Temperatura săpunului. Uleiul mineral poate fi introdus în săpunul din malaxor cu iuțeală destul de mare — fără a produce „cocoloși" de săpun — cu condiția însă ca temperatura săpunului să fie de minimum 120°C și să fie menținută la această temperatură tot timpul cât se adaugă uleiul.

Scanned with OKEN Scanner

Separarea bucăţilor de săpun trebue evitată, deoarece încorporarea lor în masa unsorii se realizează cu greutate. Niciodată săpunul „să nu înnoate în uleiu".

Temperatura uleiului mineral. Uleiurile cu temperaturi sub 10°C (de obiceiu uleiurile stocate în rezervoare exterioare) prezintă greutăţi la amestecare cu săpun. La adăugarea uleiului mineral, acesta se încălzeşte de obiceiu în prealabil la 70···80°C.

Compoziţia săpunului. Săpunurile alcaline cu un conţinut de alcali în exces se dispersează greu în uleiu, deoarece acest exces tinde să producă separarea săpunului (un efect de „sărare").

Dimpotrivă conţinutul de acizi graşi, mono-şi digliceride (ale acizilor stearici şi acidului oleic) trigliceridele, glicerina, accelerează disolvarea săpunului.

Acelaşi efect îl produce orice alt solvent al săpunului.

Compoziţia uleiului mineral. Uleiul mineral se consideră un amestec de hidrocarburi cu caracter parafinic-naftenic-aromatic, cele predominante determinându-i caracteristicele principale.

Compoziţia uleiului este de mare importanţă, deoarece cu cât componenţii sunt mai polari, cu atât fabricaţia unsorilor este mai uşoară şi uleiurile pot fi adăugate săpunurilor respective cu iuţeli mai mari.

Astfel pe câtă vreme uleiurile naftenice uşurează fabricaţia, cele parafinoase o îngreunează.

Modul de agitare. Pentru ca timpul de fabricaţie al unsorii să fie scurt, este de asemenea necesar ca malaxoarele să fie utilate cu dispozitive de agitare care să asigure o amestecare perfectă. In acest scop, cele mai bune s'au dovedit sistemele de agitare cu cuţite şi sateliţi.

Gradul de hidratare al săpunului. Săpunurile anhidre formează uneori cu greutate dispersia potrivită. In general, la temperatura adăugării uleiului, săpunul mai conţine puţină apă, care uşurează formarea sistemului.

Structura exterioară a unsorilor sodice poate fi extrem de felurită: netedă, granuloasă, fibroasă, buretoasă, în funcţie de proprietăţile materiei prime şi de particularităţile procesului tehnologic.

Unsorile sodice se împart în câteva grupe.

5. Tipuri de unsori de sodiu

a) *Unsori pentru roţi dinţate şi transmisii*

Unsorile de transmisii, sau mai exact unsorile utilizate la transmisiile de automobile, sunt o varietate a unsorilor puţin fibroase, deosebindu-se printr'un conţinut procentual mic de

Scanned with OKEN Scanner

săpun şi o viscozitate mare a uleiului mineral folosit. De obiceiu sunt moi.

Există unsori pentru iarnă şi pentru vară.

Unsorile de transmisii au proprietatea de a adera bine de dinţii roţii sau ai melcului şi de a nu se detaşa în timpul lucrului, chiar la temperaturi joase.

Iată câteva moduri de fabricaţie:

Unsoare pentru angrenaje

Structură netedă.
Fabricaţie în malaxor cu încălzire indirectă.

I. Uleiu de ricin	1,56%
Uleiu din untură	1,04%
Colofoniu	0,70%
Sodă caustică	0,70%
Uleiu asfaltos V=2, 13°E/100°C	96,00%

Pentru fabricaţia unsorii, este necesar un malaxor prevăzut cu manta prin care circulă aburi de încălzire sau apă de răcire. In caz că malaxorul disponibil este prea mare şi o răcire rapidă nu ar fi posibilă, răcirea urmează să se facă într'un răcitor tubular.

In malaxor se introduce uleiul de ricin, uleiul din untură şi colofoniul, împreună cu 2,4% uleiu mineral raportat la produsul finit. Se dă drumul aburilor prin manta, se aduce temperatura amestecului la 80···90° şi se introduce soda caustică ca leşie de 40°Bé, agitatorul fiind pus în funcţie după turnare.

Săpunul se fierbe timp de 2···3 ore până la evaporarea apei, menţinându-se temperatura la cca 150°.

Uleiul mineral se introduce cu un debit de cca 20% pe oră din cantitatea necesară.

După încorporarea întregii cantităţi de uleiu, se continuă încălzirea pentru evaporarea apei, (eventual pompată în uleiu pentru emulsionare). Se opreşte apoi aburul şi prin mantaua malaxorului se trece apă.

Răcirea unsorii la cca 32°C se va face cât mai rapid posibil pentru a se obţine o unsoare cu structură nefibroasă (netedă).

In timpul răcirii agitarea se face cu intermitenţă pentru a evita emulsionarea aerului.

Unsori pentru angrenaje şi transmisii

II. 2,5%	seu
0,5%	sodă caustică
97%	uleiu de cilindru, de origine asfaltoasă, viscozitate 3···4°E/100°C

Unsoare moale, cu punct de picurare în jurul lui 100°C

III. 7,5%	seu
1,2%	sodă caustică
50%	uleiu mineral rafinat, visc. 15°E/50°C
41,3%	uleiu mineral, visc. 6···8°E/50°C

Scanned with OKEN Scanner

Unsoare moale, cu punct de picurare în jurul lui 110°C

IV. 8% acizi graşi din uleiu de peşte
1,6% hidroxid de sodiu
90,4% uleiu mineral distilat, de origine asfaltoasă, visc. 25°E/50°C.
Unsoare moale, penetraţia ASTM 300—350. Apă: urme. Consistenţa vâscoasă.

V. 10% acizi graşi din uleiu de peşte, hidrogenat
2% hidroxid de sodiu
88% uleiu de cilindru de origine asfaltoasă, visc. 40°E/50°C.
Unsoare moale pentru şprituri, penetraţia cca 350, consistenţa vâscoasă.

b) *Unsori netede pentru rulmenţi*

Fabricaţia se face în malaxor cu încălzire indirectă sau directă.

Sunt două categorii de unsori netede. Una din aceste categorii se apropie, după aspectul ei exterior, de unsorile de calciu obişnuite de ungători şi le poate înlocui pe deplin în mecanismele ferite de umezeală.

Cealaltă categorie are de obiceiu o structură slab grăunţoasă, fără a se întinde însă prin frecare între degete şi se întrebuinţează pentru rulmenţi cu bile sau cu role. Aceste unsori au o rezistenţă mare la acţiunea puterii centrifuge.

TABELA IX

	Punct de picurare °/₀	Penetraţia (malaxată)	Sodă caustică	Ceară albine	Lanolină	Seu	Spermanceti	Uleiu de ricin	Uleiu de palmier	Acid stearic	Uleiu de cocos	Uleiu mineral V=8°E 38°C	Unsoare pe bază de stearat de aluminiu
1	154	172	2,0	1,0	—	8,0	—	—	—	—	—	78,0	—
2	—	238	2,1	6,8	—	—	5,5	6,8	—	—	—	78,8	—
3	180	—	2,3	—	—	—	—	—	7,0	8,0	—	82,7	—
4	171	225	3	—	—	—	—	—	—	10,0	5,0	82,0	—
5	136	248	3,2	—	20,0	—	—	—	—	—	—	77,8	—
6	—	—	1.7	—	—	—	—	—	—	12,0	—	71,3	15,0

Scanned with OKEN Scanner

Prin folosirea următoarelor reţete s'au preparat unsori consistente pentru rulmenţi, condiţionate prin structură netedă şi stabilităţi bune atât la stocaj cât şi în timpul întrebuinţării. Ele au o structură asemănătoare vaselinelor.

Fabricaţia acestor unsori s'a făcut la temperatura de 177°C sau mai mare, observându-se prescripţiunile generale indicate anterior pentru conducerea răcirii.

c) *Unsoare de sodiu cu structură fibroasă*

Fabricaţia se face în malaxor cu încălzire indirectă.

	Consistenţa		
	tare	medie	moale
	%	%	%
Seu de bou	30,00	24,00	18,00
Sodă caustică, solidă	4,49	3,51	2,63
Uleiu mineral (parafinos) 2,96°E/38°C	65,51	72,49	79,37

Cantitatea de seu prevăzută de reţetă se topeşte în malaxor la cca 52°C şi se amestecă cu cantitatea corespunzătoare de sodă, ca soluţie de 25% (în apă). Se dă drumul aburilor prin manta şi după formarea săpunului se adaugă în porţiuni mici o cantitate de uleiu egală cu cantitatea prescrisă de seu.

După îndepărtarea apei, care se face la temperatura de cca 150°C, se introduce restul de uleiu. Introducerea se va face încet, pentru ca uleiul să fie înglobat treptat în masa săpunului şi să se evite plutirea săpunului în uleiu.

Când temperatura unsorii a scăzut la 90°C, încărcătura poate fi golită în butoaie.

Unsorile astfel obţinute se caracterizează prin punctul de picurare ridicat, structura fibroasă şi rezistenţa la frământare.

Cele mai răspândite tipuri de unsori sodice sunt unsorile fibroase şi buretoase. Ele au puncte de topire ridicate şi se întrebuinţează ca unsori universale în condiţiunile de lucru cele mai grele şi la temperaturile cele mai ridicate.

Unsorile fibroase şi buretoase se prepară de obiceiu din uleiuri minerale cu o viscozitate de 2···3°E/50°C şi mai rar din cele cu viscozitate până la 6°E/50° şi un conţinut în săpun foarte diferit.

In funcţie de conţinutul procentual al săpunului şi de particularităţile regimului de fabricaţie, ele pot avea o consistenţă

Scanned with OKEN Scanner

foarte deosebită. Clasificarea lor însă nu se face după consistență ca la unsorile de calciu, dată fiind varietatea lor structurală. Ele nu vor putea lucra în condițiuni principial identice, diferite numai prin încărcătură sau vitesă.

Unsorile sodice cu aceeași penetrație și pe baza unui uleiu cu aceeași viscozitate pot conține cantități foarte variate de săpun, preparat cu aceeași grăsime, în timp ce la unsorile de calciu, pentru o consistență dată, procentul de săpun poate varia în limite foarte mici.

In acest grup intră constalinele, calipsoiurile, unsorile grele fibroase pentru calandre, etc. Fabricația se face la temperaturi mari.

Unsoare tip calipsol

Fabricația în malaxor cu încălzire directă sau în autoclav și evaporator cu încălzire directă.

1. Seu		16,00%
Soluție	apă	5,80%
	sodă caustică	2,80%
Uleiu mineral parafinos 3,77°E/38°C		77,40

Aparatura necesară constă dintr'un malaxor încălzit la foc direct, drept combustibil întrebuințându-se gaze, păcură sau cocs.

Seul și o cantitate egală de uleiu mineral se încălzesc în malaxor la temperatura de 40°C. Se adaugă soluția de sodă preparată conform rețetei și se fierbe timp de 1···2 ore la temperaturi cuprinse între 120 și 150°C. Se introduce apoi restul de uleiu și se ridică temperatura încărcăturii la cca 200°C.

Se întrerupe încălzirea, se continuă agitarea și când temperatura încărcăturii a scăzut la 39°C, unsoarea poate fi introdusă în butoaie.

calipsol 2. 11% stearină din grăsime de lână
5,5% colesterină
5,5% colofoniu
78% uleiu mineral 0,885/0,890
5,5% leșie de sodă de 35°Bé
Punct de picurare 110°C; coloarea galben-deschis.

3. 5 părți săpun de Marsilia
2 părți colesterină
2 părți colofoniu
20 părți uleiu 0,885/0,890
2 părți leșie de sodă de 35°Bé
Punct de picurare 156°C; coloare roșu închis.

4. 13% colesterină
25% colofoniu
13% grăsime de lână brută
49% gudron tare din țiței galițiene
9% leșie de sodă de 39°Bé
Punct de picurare 190°C, coloare neagră, brichete.

Scanned with OKEN Scanner

Unsoare pentru calandre

1. 7,8% uleiu de rapiță brut
   7,6% uleiu de ricin din a doua presă
   3,6% seu
   72% uleiu mineral 0,885/0,890
   15% leșie de sodă de 40°Bé

   Punct de picurare 165°C.

2. 4% stearină
   3% oleină
   2% uleiu de palm
   10% colofoniu
   10% parafină
   58% uleiu mineral 0,885/0,890
   7,5% leșie de sodă de 40°Bé

Unsoare fibroasă pentru paliere cu rol

1. 20% seu
   74% uleiu mineral pe bază parafinoasă, visc. 2,5°E/50°C
   6% sodă caustică amestecată cu de 3 ori cantitatea de apă.

2. 15% acizi grași din grăsime de oase
   83% uleiu pe bază asfaltoasă, visc. 3···4°E/100°C
   2% sodă caustică disolvată în de 3 ori cantitatea de apă.
   Punct de picurare cca 170°C, penetrația ASTM cca 20···30.

d) *Unsorile de sodiu și calciu*

Unsorile preparate cu săpunuri de calciu și sodiu, și cu cantități foarte mici de apă, au o temperatură de topire relativ ridicată și o structură netedă. Tehnicienii sovietici au reușit să le fabrice fără inconvenientele amintite la fabricația unsorilor de calciu.

Având un conținut de săpun egal cu acela pe care îl au în mod obișnuit unsorile normale de calciu sau de sodiu, ele au totuși o consistență mai tare.

In mod practic, unsorile de sodiu și calciu deshidratate se apropie, după structura lor, de unsorile sodice și sunt privite ca o varietate a acestora. Majoritatea tipurilor unsorilor sodice, menționate mai sus, se pot prepara dintr'un amestec de săpun de calciu și sodiu. Aceste unsori au o largă întrebuințare pentru alimentarea sub presiune ca și pentru rulmenții cu bile.

Unsorile de calciu și sodiu sunt mai sensibile la umiditate decât cele de calciu. Totuși într'un mediu umed întrebuințarea lor este preferabilă utilizării unsorilor sodice pure.

Scanned with OKEN Scanner

Unsorile care conţin mai mult săpun de calciu decât de sodiu nu sunt stabile în lipsă de apă. In acest caz, ele se apropie mai mult de unsorile de calciu obişnuite, prin totalitatea proprietăţilor lor, având doar temperatura de topire mai ridicată cu câteva grade.

Unsori pentru paliere calde

1. 9,5% acizi graşi din seu
   9,5% acizi graşi din uleiu de bumbac
   3,5% leşie de sodă de 40°Bé
   1,5% oxid de calciu plus de 6 ori cantitatea de apă
   76% uleiu de maşină rafinat, visc. 3,5°E/50°C.
2. 14% acizi graşi din seu
   3% ceară montană deschisă
   1% oxid de magneziu
   3,4% leşie de potasă 24°Bé
   78% uleiu de maşină rafinat, visc. 6,5°E/50°C.

Unsoarea N. K. — 30 se întrebuinţează pentru ungerea direcţiei avioanelor, pentru angrenajele dinţate ale mecanismelor şasiurilor şi pentru palierele roţilor de avion, atât iarna cât şi vara. Unsoarea N. K. — 30 se prepară dintr'o vaselină cu punctul de congelare scăzut, uleiu M.V.P. şi săpunuri de calciu şi sodiu preparate din grăsimi solide. Are capacitate de lucru, în limitele temperaturii aerului atmosferic, de + 60···—40°C. Ea poate fi întrebuinţată şi pentru alte mecanisme care lucrează la temperaturi joase, nu numai la cele de aviaţie.

In ultimul timp această unsoare este tot mai des înlocuită cu unsoare de frâne K.V., foarte apropiată de ea prin proprietăţile sale.

e) *Constaline şi osogoline*

Constaline. In URSS, constalinele sunt „unsori de consum" destinate nodurilor de frecare, lucrând la temperaturi ridicate. Intr'o atmosferă foarte umedă, constalinele, ca şi celelalte unsori sodice, se întrebuinţează cu mare rezervă, căci ele absorb umiditatea şi la o concentraţie mare a acesteia trec în emulsii.

Toate proprietăţile lor fizico-chimice se schimbă atunci fundamental. Totuşi, în practică s'a văzut că în palierele închise ca şi în condiţiunile, când unsoarea nu vine în contact direct cu apa, constalinele, ca şi celelalte unsori sodice, pot lucra timp îndelungat, fără să sufere schimbări. In standarduri sunt prevăzute trei feluri de constaline (tab. XIV) constalin M, brichete moi (constalin T) şi brichete tari.

Totuşi se fabrică numai un singur fel de constalin, anume constalin M. Acesta din urmă se întrebuinţează pentru ungerea cuzineţilor roţilor de automobile, rulmenţilor cu bile sau role ca şi a palierelor de alunecare, care lucrează la temperaturi de

Scanned with OKEN Scanner

peste 80°C. In lipsa unei unsori speciale (NK—50) constalinul M se întrebuinţează şi în aviaţie, pentru ungerea dispozitivelor-supape ale motoarelor de aviaţie.

Constalinul M, în amestec cu uleiu de motoare (de aviaţie sau avtol), se întrebuinţează pentru ungerea transmisiilor, maşinilor auto şi a mecanismelor speciale.

Constalinul T şi brichetul tare se întrebuinţează după standard, pentru lucru în condiţiuni grele, la încărcături mari şi la vitese relativ mici.

Astfel de condiţiuni există, de exemplu, în maşinile care fabrică hârtia, în palierele cuptoarelor rotative de ciment, în morile de ciment, etc.

In concordanţă cu cele spuse mai sus despre influenţa materiei prime şi a procesului tehnologic asupra structurii finale şi a proprietăţilor unsorilor sodice, pentru asigurarea unei calităţi identice a constalinului, ar trebui standardizate sever materiile prime şi toate detaliile procesului tehnologic. Totuşi, până în ultimul timp, constalinul se prepara din diverse grăsimi saponificabile: uleiu de bumbac, sonit, uleiu de ricin. Pe lângă aceasta, cu trecerea la o materie primă diferită, procesul tehnologic sau nu se schimba deloc, ceea ce nu permitea exploatarea particularităţilor specifice ale materiei prime, sau suferea schimbări nejustificate. Ca rezultat, se fabricau constaline de cele mai diverse calităţi, care deseori provocau nemulţumirile justificate ale consumatorului.

In ultimul timp, constalinele se prepară din uleiu de ricin: procesul tehnologic al fabricării lor este revizuit şi precizat. Calitatea constalinelor s'a îmbunătăţit şi a devenit mai uniformă.

In 1943 a fost confirmat un GOST nou pentru constalin 1937—43, conform căruia se menţine o singură calitate de constalin.

In linii generale condiţiunile tehnice cuprinse în acest GOST corespund caietelor de sarcini existente dinainte pentru constalinul L cu următoarele modificări:

1. In GOST-ul nou se prevede o lipsă completă a impurităţilor mecanice insolubile în acid clorhidric. In caietele de sarcini dinainte se admitea un conţinut de 0,04% impurităţi mecanice la analiză, fără prelucrare prealabilă cu acid clorhidric. In mod practic în GOST-ul nou nu se limitează conţinutul de impurităţi mecanice solubile în acid clorhidric, dar se exclud complet acele impurităţi care din punct de vedere abraziv sunt cele mai periculoase, adică impurităţile mecanice anorganice, şi anume nisipul.

2. In GOST-ul nou se admite un conţinut de cenuşă mai ridicat, adică 4% faţă de 2,5%. Pentru constalinele care nu merg pentru nevoile Armatei Roşii, se admite existenţa impurităţilor mecanice anorganice; conţinutul ridicat în cenuşă nu prezintă un pericol prea mare în timpul lucrului unsorii.

3. Nu se mai limitează gradul superior de viscozitate a uleiului mineral, care intră în compoziţia unsorii.

4. S'a introdus din nou norma pentru „stabilitate", pentru a cărei determinare se recomandă metoda de determinare a „Stabilităţii chimice", prevăzută în GOST-ul pentru unsoarea 1—13. Această determinare pentru constalin se face la 75 ± 5°C.

Indicele de stabilitate este garantat de fabrica producătoare şi la un control obişnuit nu se mai face.

5. GOST-ul din 1943 admite în constaline întrebuinţarea grafitului coloidal.

Pentru rulmenţi, în URSS, se întrebuinţează osogoline şi unsoarea N 1.

Osogoline. Osogolinele (tab. XVIII) sunt unsori sodice preparate pe bază de săpun a grăsimilor cu titru mare.

Grăsimile cu titru ridicat, (oleostearina, grăsimea animală) sunt grăsimile cele mai saponificabile şi cele mai bune pentru prepararea unsorilor consistente. De aceea în cazurile când osogolinele sunt bine preparate, ele sunt unsori de calitate superioară.

In caietele de sarcini se prevăd 6 feluri de osogoline, diferite prin conţinutul de săpun şi temperatura de picurare. Conţinutul de săpun în calitatea cea mai slabă (punctul de topire cel mai jos şi temperatura de picurare 80°C) este de 15%, iar în cel mai bun este de 38%. Această din urmă unsoare, conform caietelor de sarcini, trebue să aibă temperatura de picurare 200···350°C.

f) *Unsorile de aviaţie*

Tot în URSS, pentru ungerea unor noduri de frecare a motoarelor de avioane, magnetoului, sistemului de conducere, ca şi a celorlalte aparate de aviaţie, se întrebuinţează o serie întreagă de unsori consistente speciale: (tab. XVI şi XVII) (anexa).

Unsoarea N K — 50 destinată pentru ungerea suprafeţelor fierbinţi ale mecanismelor ventilelor motoarelor de aviaţie cu răcire aeriană, a pinionului de atac al elicei cu axul vilbrochenului, a motorului şi a altor noduri de frecare de alunecare, cu o presiune specifică (pe unitate de măsură) mare.

Scanned with OKEN Scanner

Această unsoare se prepară cu un uleiu mineral vâscos și un săpun de sodiu. Conține 1% grafit (coloidal) fin dispersat.

Unsoarea N K—50 poate fi întrebuințată și pentru palierele mașinilor foarte încărcate și care lucrează la temperaturi ridicate, înlocuind în mod practic constalinul T și brichetul tare care nu se mai fabrică.

Unsorile N 701, 702 și 712 sunt făcute pe bază de săpun de sodiu a grăsimilor solide. Unsoarea 701 se prepară cu un săpun din sonit și se întrebuințează pentru rulmenții cu bile ai magnetourilor și generatoarelor. Unsoarea 712 se prepară dintr'un săpun de seu și stearat, și se întrebuințează pentru roțile dințate ale axelor, lucrând cu o mare vitesă centrifugă și pentru cilindrul rotorului magnetoului de tip B.S.M.

Unsoarea 702 se prepară cu un săpun de seu .și conține 6,5···7,5° grafit fin dispersat.

Toate aceste trei unsori se deosebesc printr'o mare stabilitate mecanică și chimică și o mare rezistență la aruncare. Dacă în asortimentul unsorilor de masă ar exista o unsoare sodică de calitate bună, probabil că fabricarea unsorilor 701 și 712 ar cădea.

Unsoarea G.S.A. (4610 cu modificări făcute în înțelegere cu consumatorii) este o unsoare consistentă, preparată din uleiu mineral dublu rafinat, îngroșat cu sărurile de sodiu ale acizilor grași.

In compoziția unsorii G.S.A. intră 85% uleiu mineral, cu o viscozitate de 2···3°E/50°C și un amestec de 11% grăsime (de pește) hidrogenată cu 4,35% acid stearic, saponificat cu leșie caustică.

Unsoarea G.S.A. se întrebuințează pentru ungerea rulmenților speciali ai motoarelor mici G.S.A. și deci trebue să opună o rezistență mică la deplasare, la temperaturi joase.

Unsoarea este sensibilă la umiditate. La temperaturi joase, această sensibilitate în mod practic este aproape inexistentă.

Cea mai importantă constantă pentru unsoarea G.S.A., afară de temperaturile de picurare și altele, este slaba variație a penetrației în funcție de temperatură.

g) *Unsori tari*

Unsorile pentru bucșe și mecanismul de cuplare al roților de locomotivă pentru palierele deschise ale mașinilor grele, pentru cuptoarele de cimentat și altele, fac parte din categoria unsorilor tari. Aceste unsori se prepară de obiceiu sub formă de blocuri sau brichete, din uleiuri minerale grele și cantități mari de săpun. Alimentarea lor se face sau prin presarea blocului de gâtul axei, printr'un arc, sau umplând cu bricheta un spațiu pregătit.

Brichete pentru laminoare. Pentru ungerea gâturilor deschise ale laminoarelor se întrebuințează brichete tari, preparate din bitumuri. In asortimentul sovietic există două feluri de brichete pentru laminarea la cald și la rece. Ele se deosebesc după temperatura de topire. Brichetele pentru laminarea la rece au o temperatură de înmuiere, după Cremer-Sarnov, de minimum 75°C, iar brichetele pentru laminarea la cald, de minimum 145°C.

Scanned with OKEN Scanner

La fabrica de unsori consistente din Baku, aparținând combinatului petrolifer „Aznefti", se prepară o unsoare pentru laminoare denumită block-gres. Această unsoare se prepară prin metoda la rece, din săpunul de calciu al uleiului de sacâz. Componentul uleios al acestei unsori este gudronul. Unsoarea preparată are temperatura de picurare de minimum 135°C, conținutul în apă maximum 2% și cenușă maximum 7%.

In general, brichetele nu se mai fabrică din săpun de colofoniu, ci pe bază de săpun de uleiuri vegetale și grăsimi animale. Uleiul este de obiceiu un uleiu de cilindru; bitumul se evită astăzi, deoarece au fost oarecari plângeri din partea consumatorilor că prezența de bitum în unsoare conducea la cocsarea produsului.

Procentul de săpun este de cca 33···40%. Penetrația 45···55.

Unsoare pentru paliere de manivele la locomotive

56% uleiu de cilindru pe bază asfaltoasă, visc. 4···5°E/100°C
38% acizi grași din grăsime de oase
6% sodă caustică disolvată în de 3 ori cantitatea de apă.
Brichete.

h) *Unsori de sodiu speciale*

Iată de asemenea câteva unsori de sodiu speciale:

Unsoarea mixtă este o unsoare utilizată în marină. Caracteristica ei principală este de a fi ușor emulsionabilă cu apa.

Compoziția este spre exemplu următoarea:

54% uleiu rafinat, visc. 3,5°E/50°C,
6% stearină,
7% degras brut,
5% colofoniu,
25% talloil,
3% sodă caustică 30°Bé.

Unsoarea este foarte tare și ușor emulsionabilă cu apă. Se întrebuințează la ungerea mașinilor pe vapoare. Această unsoare nu se topește la temperatura care se desvoltă în paliere și dă cu apa un film bun de unsoare.

Metoda de fabricație este aceeași ca pentru orice unsoare de sodiu, în cazan încălzit cu aburi.

Tunnel-grease este o unsoare capabilă de a da un bun film de ungere cu apă de mare și se întrebuințează de asemenea la ungerea palierelor la vapoare. Această unsoare este solidă, însă frecată cu degetul dă un film onctuos. Când se taie în felii subțiri este deschisă, transparentă și perfect

Scanned with OKEN Scanner

flexibilă. Se prepară în general cu săpunuri de sodiu ale grăsimii de lână sau ale uleiului din colofoniu și cu un uleiu de viscozitate joasă. Temperatura de fabricație este de 120···130° și unsoarea rămâne cu un mic procent de apă.

Tallow-grease este o unsoare de coloare foarte deschisă, de consistență variabilă, însă de obiceiu foarte compactă. Se întrebuințează la încărcături mari și acolo unde sunt condiții speciale de ungere. Ea conține foarte puțin uleiu mineral, suprarafinat, sau câteodată nu conține deloc uleiu mineral. Se fabrică din seu foarte bine rafinat, saponificat parțial cu sodă caustică în soluții concentrate, la temperaturi joase. Această unsoare se parfumează uneori cu un miros adecvat (de exemplu nitrobenzen).

i) *Unsorile de cale ferată*

In URSS, printre unsorile consistente speciale de cale ferată se numără: unsoarea de bucșă, de cuplare, de culise, unsoarea contra avariilor a lui Zuevsky și unsoarea pentru manșetele de piele ale frânelor de cale ferată Kv (4 a) (tab. XX). Unsoarea lui Zuevsky se va descrie la unsorile de etanșeizare, unsoarea pentru manșetele de piele ale frânelor la unsorile de protecție.

Unsoarea de bucșă 50 B este o unsoare sodică preparată la rece, dintr'un uleiu mineral vâscos, cu 35% săpun de sodiu al grăsimilor cu titru ridicat. Această unsoare este foarte consistentă (penetrația în limitele de 25···40 la 25°C și maximum 60 la 75°C). Ea se fabrică sub formă de bucăți, care la întrebuințare în bucșele locomotivelor se presează cu un arc spre placa perforată, care se găsește în contact cu gâtul. Deoarece temperatura gâtului este destul de ridicată (cca 75°C), unsoarea trebue să aibă o curbă regulată de temperatură a penetrației. In caz contrar, la încălzire, în timpul mersului trenului, unsoarea s'ar consuma mult prea repede.

Unsoarea de cuplare 50 D este analoagă, după compoziție, cu unsoarea de bucșă 50 B, dar ceva mai moale decât aceasta. Este destinată pentru ungerea cuplajelor cu cusineți submersibili. Se fabrică sub formă de lumânări.

Unsoarea de cuplare 100 D este destinată pentru ungerea mecanismelor de cuplare cu cusineți obișnuiți. Se prepară la fel ca ultimele două, dar cu mai puțin săpun.

Fierberea unsorilor sodice, prin metoda „la rece"

Prin metoda „la rece" se pot prepara unsori sodice cu un conținut relativ mare de apă, deoarece în acest caz nu se poate conduce o fază de evapoare.

Intrebuințând chiar cele mai concentrate soluții de hidroxid trebue lăsate în unsoare cantități de apă, la care pot lua naștere structuri emulsionate, legate de o penetrație mare.

Dacă se cere prepararea unei unsori sodice mai concentrate, prin metoda la rece, atunci trebue să se ia măsuri ca să se extragă cantitățile principale de apă din structura unsorii, să le transforme în impurități mecanice, într'un mod analog cum se face cu unsorile de calciu. Pentru acest scop, în unsoare, la prepararea ei, se introduce un exces mare de alcalii și datorită acestora, unsoarea „se sărează" din soluția concentrată

de alcali (procesul este analog cu sărarea miezului în fabricarea săpunului). Structura acestor unsori, privită la microscop, aminteşte structura unsorilor de calciu.

Cu toate că în mod practic aceste unsori pot conţine un procent apreciabil de apă, ele îşi menţin o consistenţă foarte tare, deosebindu-se mult prin proprietăţile lor de unsorile preparate prin metoda „la cald" ca şi de unsorile emulsionate.

Prin această metodă se prepară unsoarea tare de bucşă, întrebuinţată la calea ferată pentru bucşele locomotivelor. Procedeul de preparare a acestei unsori constă din amestecarea la o temperatură de cca 40° a unei soluţii concentrate de hidroxid de sodiu, cu o grăsime solidă, topită şi un uleiu mineral vâscos. La amestecare, masa se îngroaşă foarte repede.

Este absolut necesar să se toarne unsoarea în vase, înainte de a căpăta o consistenţă la care turnarea ei devine imposibilă. In vas, unsoarea „se termină" şi capătă structura ei finală şi consistenţa abia după 10···12 zile de repaos. Dacă unsoarea se pune în camere speciale cu temperatura ridicată pentru „a se termina", atunci aceasta se petrece mult mai repede şi se poate termina în 12···24 ore.

La fabricile Ministerului Comunicaţiilor din URSS, afară de unsoarea tare de bucşă, se prepară, prin aceeaşi metodă şi unsori mai moi (pentru mecanismele de culise, de cuplare, etc.). Unsorile preparate la cald, care nu conţin excese de alcalii, sunt de preferat unsorilor preparate la rece.

Unsoarea de bucşă se prepară prin metoda la rece, deoarece pentru obţinerea unei unsori de o asemenea consistenţă (35 la 25°), prin metoda la cald ar trebui să se ridice temperatura peste 200°, ceea ce întâmpină oarecare dificultăţi, din punct de vedere tehnologic.

Pentru unsori mai moi nu se cer asemenea temperaturi.

Unsoarea de culise KX este destinată pentru ungerea mecanismelor de culise. Este o unsoare moale, preparată la rece, pe bază de săpun al grăsimilor cu titru ridicat. Cele patru unsori enumerate mai sus, se prepară prin metoda la rece şi conţin cantităţi apreciabile de exces de alcalii. In practică, aceşti alcalii liberi nu sunt vătămători, căci picăturile de apă pe care le conţin sunt dispersate în unsoare analog cu faza de dispersie a unei emulsii şi nu vin, aproape nici odată, în timpul lucrului, în contact direct cu metalul.

j) *Unsori emulsionate*

Unsorile sodice emulsionate se întrebuinţează pentru osiile vagoanelor de cale ferată, vagonetele de mine ş. a. m. d. Aceste unsori se prepară la rece, de cele mai multe ori din uleiu de cocos sau de palm şi conţin până la 50% apă. In ultimul timp, ele se înlocuesc tot mai mult, cu altele mai ieftine, din săpun de calciu.

k) *Unsorile lui Karetnicov*

Unsorile inventatorului Karetnikov sunt destinate a fi întrebuinţate după o metoda originală propusă de el. Metoda constă în aceea că unsoarea se depune pe suprafeţele în frecare cu ajutorul unei bucăţi de stofă, având unul din capete în unsoare, iar celălalt capăt pe suprafeţele în frecare.

Scanned with OKEN Scanner

Postavul absoarbe uleiul mineral din unsoare, cu o cantitate mică de săpun disolvat în el. Astfel, uleiul „activat" cu săpun, are o capacitate unguentă foarte mare. In același timp, postavul șterge și polizează tot timpul suprafețele în frecare creând condiţiuni de lucru mai bune pentru unsoare.

Totuși în practică s'a dovedit că metoda lui Karetnikov nu asigură o alimentare normală cu unsoare a suprafețelor de frecare, deoarece capacitatea capilară a postavului este insuficientă pentru acest scop. De aceea, Karetnikov a propus să se alimenteze direct capătul postavului care alimentează suprafețele. Astfel suprafețele de frecare se ung nu numai cu uleiul activat de săpun, dar și cu un amestec din acest uleiu și unsoare.

Unsorile lui Karetnikov se prepară din săpunul de sodiu al uleiului de ricin. Ele au o structură ușor grăunțoasă și pot fi referite la categoria unsorilor sodice „netede".

Există trei categorii ale acestor unsori, care nu se deosebesc nici prin penetrație, nici prin punctul de picurare, ci numai prin viscozitatea uleiului mineral din care sunt preparate. In funcție de viscozitatea uleiului, ele se întrebuințează pentru diversele regimuri de lucru.

Metodele și unsorile lui Karetnikov au căpătat o întrebuinţare în special pentru înlocuirea metodelor incomplete de alimentare cu o unsoare fluidă, a palierelor de transmisie simple. Acolo, unde se făcea alimentaţia prin ungătoare cu picături sau cu fitile, adaptarea metodei lui Karetnikov a adus economii simțitoare a lubrifiantului, mărind în același timp eficacitatea energetică a unsorii. Intrebuinţarea acestei metode pentru înlocuirea metodelor de alimentație mai perfecţionate, ca de exemplu a ungerii inelare, nu a dat rezultate satisfăcătoare.

1) *Unsori cu punct de picurare înalt, insolubile în apă*

In ultimul timp s'au fabricat cu succes combinaţiuni de unsori cu săpunuri de sodiu și aluminiu.

Un alt mijloc de a insolubiliza unsorile de sodiu este de a întrebuința grăsimi care conţin ceruri: grăsime din lână, stearină din grăsime de lână, ceară montană. Pentru temperaturi de regim care nu depășesc 78···80°C, se pot întrebuința la insolubilizarea unsorilor de sodiu ceruri de petrol, cu punct de solidificare peste 80°C.

Scanned with OKEN Scanner

C. UNSORI PE BAZĂ DE SĂPUN DE POTASIU

Unsorile pe bază de săpun de potasiu nu au importanța unsorilor consistente pe bază de săpun de sodiu, calciu și aluminiu, întrebuințate în industrie pe scară înaltă.

Prepararea săpunului de potasiu se face la fel cu a celui de sodiu. Primul este un „săpun moale", iar al doilea un „săpun tare". Ambele sunt solubile în apă. Cel de potasiu se caracterizează însă printr'o solubilitate mai mare, atât în apă cât și în uleiuri minerale.

Soluțiile apoase ale săpunurilor de potasiu se solidifică la temperaturi mult mai joase și totodată au o tendință mult mai mare de a forma lichide vâscoase și geluri decât săpunurile de sodiu corespunzătoare.

Ca o consecință a caracteristicelor săpunului, unsorile consistente pe bază de săpun de potasiu sunt mai puțin consistente, au un punct de picurare mai scăzut și o structură cu fibre ceva mai lungi decât cele pe bază de săpun de sodiu.

Unsorile fabricate din săpunuri de potasiu ale acizilor ricinoleic și linoleic — acizi grași nesaturați — sunt mai rezistente la frământare, de asemenea și mai fluide la temperaturi joase decât acelea obținute din săpunurile de sodiu similare.

D. UNSORI PE BAZĂ DE SĂPUNURI DE METALE UȘOARE

Unsorile pe bază de săpun de aluminiu

Acestea au început să se întrebuințeze după primul război mondial. Cu toate că sunt relativ scumpe, ele au căpătat o largă utilizare. Sunt două grupe de unsori de aluminiu: semifluide și plastice.

Unsorile de aluminiu semifluide se prepară prin îngroșarea unui uleiu mineral cu viscozitatea mare cu săpun de stearat de aluminiu, oleat de aluminiu sau naftenat de aluminiu. Ele se întrebuințează la ungerea levierelor oscilante ale motoarelor de aviație, palierelor elicelor și în multe cazuri la ungerea pieselor de automobile unde sunt frecări importante și mai ales la transmisii dințate (cutii de vitesă).

Cantitățile mici de săpunuri de aluminiu, cca 2···3%, trec prin încălzire în soluție coloidală în uleiuri; particulele trecute în soluție sunt atât de fine, încât nu se pot vedea nici la microscop, nici la ultramicroscop. Această disolvare a săpunului de aluminiu mărește apreciabil viscozitatea uleiului mineral, însă nu provoacă o ameliorare notabilă a comportării viscozității în funcție de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Unsorile de aluminiu plastice se prepară prin îngroşarea uleiurilor minerale de viscozitate mijlocie (6···10°E/50°C) cu săpun de stearat de aluminiu. Trebue subliniat că din aceeaşi materie primă, în funcţie de modul de preparare, în special de răcire, se pot obţine unsori semifluide sau plastice. Unsorile de aluminiu plastice au de obiceiu punctul de topire cam de aceeaşi ordine de mărime ca şi cele de calciu 40···110°C. Ele sunt insensibile la umiditate şi pot înlocui perfect unsorile de calciu de aceeaşi consistenţă. De asemenea în unele cazuri pot înlocui şi unsorile de sodiu. Ele sunt întrebuinţate în special la mecanismele strâmte şi complicate, cu un regim de lucru normal. Se prepară de obiceiu prin metoda dublei precipitări şi nu trebue să conţină impurităţi mecanice. Sunt în general transparente şi din această cauză destul de preţuite la întrebuinţarea pentru mecanisme fine.

Când se încorporează uleiului mineral cantităţi mai mari de săpun de aluminiu, se obţin, în condiţiile de lucru descrise, geluri transparente, care au nevoie de o anumită prelucrare pentru a da unsori stabile. Este aci, din punct de vedere al structurii chimice coloidale, un caz oarecum analog aceluia întâlnit la unsorile de calciu. Şi la unsorile de aluminiu se pare că o foarte mică cantitate de apă (0,1%, adăugată la cca 130°) joacă rolul de stabilizator, totuşi unsorile de aluminiu, spre deosebire de cele de calciu, pot exista şi fără apă.

Prin întrebuinţarea săpunurilor de aluminiu ale acizilor oleic şi stearic se pot obţine lubrifianţi cu consistenţă semisolidă până la solidă.

1. Prepararea oleaţilor

a) Prin descompunere dublă. In general, sărurile de aluminiu ale acidului oleic şi stearic se prepară prin descompunere dublă, conform reacţiilor următoare:

Formarea săpunului de sodiu

1. $C_{17}H_{33}COOH + NaOH = C_{17}H_{33}COONa + H_2O$
   acid oleic — sodă caustică — oleat de sodiu — apă

Formarea săpunului de aluminiu:

2. $6C_{17}H_{33}COONa + Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O =$
   oleat de sodiu — sulfat de aluminiu

$$2Al(C_{17}H_{33}COO)_3 + 3Na_2SO_4 + 18H_2O$$
trioleat de Al — sulfat de sodiu — apă

Precipitarea oleatului de aluminiu se poate face de asemenea cu acetatul sau clorura respectivă.

b) Sărurile de aluminiu ale acizilor graşi se pot de asemenea obţine direct prin neutralizarea cu hidroxid de aluminiu după reacţia:

$$3R - COOH + Al(OH)_3 = Al(R\text{-}COO)_3 + 3H_2O$$

Proprietăţi şi întrebuinţări. Trioleatul de aluminiu se prezintă sub forma unei mase vâscoase de coloare gălbuie, solubil în orice proporţii în uleiu mineral.

In general, oleaţii de aluminiu se întrebuinţează pentru îngroşarea uleiurilor minerale. Incorporarea lor în masa acestora se face la temperatura de cca 100°C.

Din încercările făcute rezultă că oleaţii bazici de aluminiu dau geluri (uleiuri îngroşate) mai stabile decât trioleatul corespunzător.

Stabilitatea uleiurilor îngroşate, respectiv menţinerea constantă a viscozităţii lor în timpul stocajului, este dependentă de raportul existent între acidul oleic şi aluminiu.

Astfel dioleatul de aluminiu $Al(C_{17}H_{33}COO)_2OH$ disolvat în uleiu mineral formează produşi mai stabili decât trioleatul de Al.

De asemenea stabilitatea uleiurilor conţinând oleaţi mai este condiţionată şi de gradul de deshidratare al acestora. Un exces de apă cauzează separarea săpunului de uleiu, iar o lipsă de apă dă produşi calitativ inferiori celor cu un conţinut de apă corect cifrat la cca 0,3%.

Oleaţii nu se întrebuinţează singuri la prepararea unsorilor consistente, aceştia având o structură neadecvată, semifluidă.

O unsoare (semifluidă) cu oleat de aluminiu, se prepară în modul următor: 2% uleiu mineral de viscozitate 6°E/20°C se amestecă într'un cazan încălzit cu aburi cu 16,5% oleină şi 32% apă şi se încălzeşte la 80°. La această temperatură se adaugă o leşie de sodă din 2,2% sodă caustică în 4,1% apă şi se saponifică timp de o jumătate de oră. După aceasta se adaugă o soluţie de 6,1% sulfat de aluminiu, în 39% apă. Prin schimbul ionilor Na-Al, săpunul de aluminiu precipită sub formă de bucăţele zdrenţuroase, vâscoase, care se ridică deasupra soluţiei apoase şi coagulează la 86°C. Apa care conţine sulfatul de sodiu se scurge; săpunul de aluminiu se spală de 2···3 ori cu cca 30% apă caldă, se scurge apa şi la urmă se usucă. Pentru prepararea

Scanned with OKEN Scanner

unsorii gata, se încălzeşte această bază de unsoare până ce toată apa se evaporă şi se obţine un produs topit, limpede, de coloare cafenie. La acesta se adaugă, încetul cu încetul, uleiul mineral şi eventualele adausuri, ca petrolatum sau ceruri.

2. Prepararea stearatului de aluminiu

Stearatul de aluminiu se obţine în mod analog cu oleatul corespunzător. Uneori el se fabrică la fabricile de unsori consistente.

10 g stearat împreună cu 90 cm^3 uleiu mineral se încălzesc într'un pahar de 200 cm^3, la temperatura de 100···120°C, conţinutul agitându-se energic, cu o vitesă constantă. După obţinerea unei soluţii se întrerupe încălzirea şi aceasta se lasă să se răcească încet la temperatura camerei. Se formează un gel dens, care poate varia dela o masă moale uleioasă la un gel tare. Se preferă un gel solid şi transparent.

Unsoarea cu stearat de aluminiu se prepară în modul următor: baza de săpun se face la fel ca baza cu oleat, preparând întâi săpunul de sodiu cu un mic adaus de uleiu mineral. Apoi se precipită săpunul de aluminiu. Evaporarea apei din baza de stearat de aluminiu este destul de anevoioasă şi cere multă atenţie. Unsoarea gata se fabrică topind baza şi adăugând la temperatură de cca 60···80° 40% din uleiul mineral. După aceasta, temperatura se ridică până la 130···150°C, obţinându-se o soluţie limpede. In această soluţie se adaugă 1% ceară montană, sau lanolină, sau ceară din lână, disolvate în uleiu mineral rafinat parafinos de 6°E/100°C, iar apoi restul până la 100 uleiu mineral vâscos. Prelucrarea uleiurilor parafinoase se face ridicând temperatura peste 170°C, pe când la cele naftenice sau asfaltoase ea rămâne sub 150°C.

Finisarea unsorilor de aluminiu este destul de anevoioasă. Unsoarea de mai sus, de exemplu, se răceşte în cazan, cu agitaţie, până la cca 95°C în mod normal, apoi se micşorează vitesa de răcire şi se ţine astfel un timp îndelungat între 70···80°C (zona punctului de gelificare).

După o răcire mai prelungită, se trece la această temperatură (70···80°C) toată unsoarea printr'o sită şi se lasă să curgă în tăvi plate, care se mai ţin încă două zile la temperatura de 30···35°C. O astfel de unsoare se poate prepara de exemplu cu 11% stearat de aluminiu, 40% uleiu mineral rafinat parafinos

de 6°E/100°C, 1% ceară montană și 48% uleiu mineral de viscozitate 8···12°E/50°C. O unsoare de același gen se poate prepara cu 6% stearat de aluminiu uscat și pulverizat, care se amestecă la rece cu 90% uleiu mineral. Acest amestec se încălzește la 150°C până ce se obține o soluție limpede. Se răcește atunci la 110°C și se adaugă 3,5% dintr'o soluție de cauciuc brut în uleiu, amestecată cu 0,5% stearină. Se răcește treptat, cum am arătat mai sus. Această răcire până la temperatura camerii durează mai mult de o jumătate de zi. Unsoarea are un punct de picurare de 80°C.

Tot o unsoare similară se obține amestecând la rece 9,5% stearat de aluminiu cu 90% uleiu mineral rafinat, de viscozitate mijlocie, și cu 0,5% latex. Se încălzește la 190°C pentru uleiuri parafinoase, la 120° pentru cele asfaltoase, se răcește treptat ca cea de mai sus și se lasă să curgă în tăvi.

Un alt procedeu de lucru constă în fabricarea unei unsori de aluminiu groasă, cu numai o parte din uleiu, după care se răcește și se adaugă restul de uleiu la rece, trecându-se apoi unsoarea prin omogenizator.

3. Factorii influențând caracteristicele unsorilor pe bază de stearat de aluminiu

Natura unsorii pe bază de stearat de aluminiu este dependentă de numeroși factori, printre care cei mai importanți sunt:

a) *Compoziția chimică a stearatului și proporția respectivă.* Stearatul de aluminiu din comerț nu are o compoziție chimică definită, ci conține: apă, acid stearic liber, săruri anorganice. De asemenea unele calități conțin: ceară de albine, latex și cantități mici de oleat și palmitat de aluminiu, substanțe adăugate cu scopul de a da unsorii calități de stabilitate, adeziune etc. Când stearatul de aluminiu se fabrică pe loc, se recomandă să i se facă de asemenea astfel de adausuri, deoarece stearatul de aluminiu ca atare nu produce un lubrifiant ideal.

Prin mărirea proporției de stearat se obține un produs cu punct de picurare mai înalt și o consistență mai mare. In afară de aceste schimbări, se constată diferențe din ce în ce mai accentuate între valorile penetrației determinate asupra unsorii lucrate și nelucrate.

Prezența acidului stearic este dăunătoare deoarece produce efecte de coroziune asupra părților metalice cu care vine în contact.

Scanned with OKEN Scanner

Iată câteva puncte de picurare obținute cu diverse cantități de stearat de aluminiu:

1. Intrebuințând un uleiu mineral rafinat de 5°E/50°C. vom avea cu:

6%	stearat	de	aluminiu,	un	punct	de	picurare	de 78°C
10%	„	„	„	„	„	„	„	84°C
12%	„	„	„	„	„	„	„	87°C
14%	„	„	„	„	„	„	„	92°C
16%	„	„	„	„	„	„	„	108°C;

2. Cu un uleiu mineral parafinos de 6°E/100°C, se poate obține, cu 10% stearat de aluminiu un punct de picurare de 110°C.

b) *Natura uleiului mineral.* Amestecându-se cu aceeași proporție de stearat, uleiuri de diferite proveniențe, însă de aceeași viscozitate, s'a constatat că uleiurile parafinoase produc unsori mai consistente decât cele naftenice; în schimb cele naftenice dau unsori mai maleabile și mai moi. Combinațiile cu petrolatum sau vaseline, dau unsori de aluminiu filante.

Uleiurile cu viscozități mici dau împreună cu stearatul de aluminiu unsori cu structură untoasă, însă cele cu uleiuri sub 4°E/50°C se degradează. Dacă se întrebuințează uleiu de viscozitate de 5···12°E/50°C, se obțin unsori de calitate bună cu săpunurile de aluminiu.

c) *Gradul de deshidratare.* Efectul umidității se resimte la unsorile având în compoziție uleiuri cu viscozitate mică.

Cu cât procentul de apă scade, cu atât se mărește consistența, adică scade penetrația. Cantitatea optimă de apă în unsoare pare să fie de 0,1%, însă unsorile de aluminiu pot exista și fără apă.

d) *Témperatura de amestec a stearatului cu uleiurile minerale.* Efectele temperaturii de amestecare asupra stabilității acestor unsori sunt în funcție de natura uleiului întrebuințat.

Uleiurile parafinoase amestecate la temperaturi mari prezintă o separație redusă, care însă este foarte accentuată dacă amestecul se face la o temperatură mai joasă. Temperatura minimă la care trebue încălzită unsoarea preparată cu uleiu parafinos este de 170°C.

Uleiurile naftenice amestecate la temperaturi mari tind în schimb să separe uleiu, pe când după amestecare la temperaturi joase sunt mai tari și nu separă în mod vizibil. Temperatura de 120···130°C nu trebue depășită, când se lucrează cu uleiuri naftenice.

e) *Vitesa de răcire*. Vitesa de răcire poate fi considerată ca cel mai important factor, întrucât unsori cu compoziții chimice identice pot prezenta constante și structuri diferite.

Prin răcire rapidă se obține un produs mai consistent, însă cu structură granuloasă și stabilitate redusă; prin răcire lentă se obține un produs relativ mai moale, însă cu structură netedă și stabilitate mare.

Faza de răcire are o importanță hotărîtoare pentru formarea structurii finale și fixează proprietățile unsorilor practic anhidre din săpunuri hidrofobe. Procesul de fierbere, la prepararea acestor unsori, se reduce la formarea unei soluții coloidale omogene de săpun hidrofob în uleiu și la deshidratarea săpunului; procesul în sine nu are o influență reală asupra structurii produsului final, doar urmele de apă rămase în unsoare pot avea o influență vizibilă asupra proprietăților unsorii gata.

Dăm următoarele date asupra duratei încălzirii în timpul fierberii, conținutul practic de apă și penetrația unsorilor preparate din uleiuri naftenice cu o viscozitate de 9°,3E/38°C, și stearat de aluminiu, regimul de răcire fiind același.

TABELA X

Durată de încălzire la 150°C în ore	Penetrația după amestecare la 25°C	Conținutul de apă în %
0	275	0,15
1	240	0,12
3	225	0,10
6	222	0,05

Totuși regimul de răcire influențează într'o măsură mult mai mare asupra proprietăților unsorii.

Durata răcirii în ore	Penetrația după amestecare la 25°C	Structura și sinerezis
2	193	Grăunțoasă; degajare puternică de uleiu
12	225	Netedă, fără separație de uleiu mineral
18	238	Idem
25	267	Idem

Scanned with OKEN Scanner

Unsorile conținând stearat de aluminiu trec la răcire prin două faze: la început se formează o masă transparentă care se întinde, cu proprietăți elastice accentuate — gel normal. După aceea masa pierde treptat elasticitatea căpătând proprietăți plastice. Aceasta este rezultatul coagulării cu orientare interioară și cu formarea de înglobări microcristaline analoage cu cele observate la unsorile sodice, însă mult mai scurte.

De aceea se recomandă ca prima fază a răcirii să fie făcută cu amestecare, asigurând omogeneitatea mare a solului care se formează, iar a doua parte a fazei într'un strat gros și în stare de repaos. Se consideră ca termen optim pentru a doua fază de răcire 8 ore. Adesea a doua fază a răcirii se face în bidoane unde se toarnă unsoarea din amestecător, după ce a atins temperatura de 80°C.

Intrebuințarea autoclavelor în procesul de obținere a săpunului prin reacția reversibilă și a fierberii fără deshidratare este posibilă, atât pentru diluarea săpunurilor precipitate, cât și pentru prepararea săpunurilor sodice. Totuși, până în prezent, la prepararea unsorilor deshidratate cu săpunuri hidrofobe, nu se întrebuințează autoclave.

Procesele de finisaj (trecerea prin valțuri, frecarea și filtrarea) se întrebuințează foarte rar la prepararea unsorilor practic anhidre pe bază de săpunuri hidrofobe. Unsorile de aluminiu își schimbă vizibil structura după un timp dela prepararea lor, căpătând proprietăți plastice mult mai accentuate. Aceste schimbări sunt partea finală a procesului de coagulare, care se face în repaos.

Caracteristice generale

Unsorile consistente pe bază de stearat de aluminiu se întrebuințează în scopuri de ungere speciale. Se caracterizează prin transparență și structură netedă. Sunt impermeabile la apă.

Au puncte de picurare cuprinse între cele aparținând unsorilor de calciu și sodiu. Incălzite la temperaturi apropiate de punctul de topire devin fibroase și gelatinoase. Din această cauză nu sunt adecuate pentru ungerea palierelor cu rulmenți, având turații foarte mari.

Incălzite peste temperatura de topire, prin răcire revin la structura lor normală. Au deci o deosebită rezistență la căldură.

In același fel ca unsorile pe bază de săpun de aluminiu, se prepară și unsorile pe bază de săpun de magneziu.

Scanned with OKEN Scanner

Unsori pe bază de săpunuri de litiu. In ultimii ani s'a dat multă importanţă unsorilor fabricate pe bază de săpun de litiu, de obiceiu stearat de litiu. Aceste unsori sunt transparente ca cele pe bază de săpun de aluminiu, rezistă la temperaturi şi presiuni mari şi sunt destul de rezistente la apă.

Ele se fabrică pe bază de stearat de litiu prefabricat sau preparat la fiecare încărcătură. Fabricaţia unsorii poate fi discontinuă, ca la cele de calciu, sau continuă. Uleiul mineral se amestecă bine cu praful de săpun şi se agită până la omogeneizare completă. Se îndepărtează apa, cu încetul, până la cca 95°, apoi se încălzeşte mai repede, adăugând mici porţiuni de uleiu până la cca 165°, când masa se gelifică. Se continuă încălzirea până la lichefierea gelului, la 182°. Se toarnă în tăvi pentru răcire. Când unsoarea s'a închegat, ea se malaxează într'un aparat cu valţuri sau în omogeneizatorul cu vid. Finisarea unsorii se poate face şi în malaxorul de fabricaţie. In acest caz cca jumătate din cantitatea de uleiu mineral se adaugă cu încetul, după ce unsoarea încălzită la 182° a fost răcită până la punctul de gel de 165°. Se agită astfel până la cca 80°, apoi se descarcă în ambalaje.

Unsorile de litiu se utilizează la ungerea palierelor fine în aviaţie, la temperaturi ridicate şi turaţii mari.

E. UNSORI PE BAZĂ DE METALE GRELE

a) *Unsorile pe bază de săpun de zinc*

Se prepară la fel ca unsorile de aluminiu. Săpunul se face pe baza unei duble descompuneri, trecând prin săpunul de sodiu, sau direct din acizi graşi şi oxid de zinc.

Unsorile de zinc nu se întrebuinţează aproape niciodată singure, ci în combinaţie cu alte unsori, de sodiu, calciu, aluminiu, etc. O unsoare specială cu săpun de zinc este cea de mai jos.

In URSS se întrebuinţează unsoarea „Benzo—U". Aceste unsori Benzo nu sunt prevăzute în asortimentul de unsori, dar fără îndoială că ele se vor întrebuinţa şi în viitor, în aviaţie. Unsoarea „Benzo-U" este insolubilă în uleiu, benzină, pirobenzen. Unsoarea se prepară prin îngroşarea uleiului de ricin oxidat, cu ricinoleatul de zinc, şi mai conţine 15% grafit uscat de marca C 1. Această unsoare este destinată pentru prezervarea de uzură a legăturilor filetate de tip Parker şi Bruchs şi în acelaşi timp ea uşurează manipularea şi asigură etanşeitatea robinetelor din aparatele de benzină uleiu şi apă.

Unsoarea, în stare pură, are capacitatea de lucru până la —5°C.

Iarna, unsoarea se poate dilua cu 25% alcool rectificat. In acest caz, ea îşi menţine capacitatea de lucru până la —40°C.

Scanned with OKEN Scanner

Unsorile pe bază de săpun de plumb. Se obţin fie prin metoda dublei precipitări, cu ajutorul unor săruri solubile de plumb, fie pe cale uscată prin încălzirea unui uleiu vegetal cu un oxid de plumb.

Unsorile de plumb se utilizează mai ales la ungerea transmisiilor la automobile, deoarece rezistă foarte bine la vitesă şi la presiune. Unsorile cu săpunuri de plumb, datorită proprietăţii pe care o au de a forma o peliculă unguentă mai stabilă, au o capacitate mai mare de a rezista la încărcături puternice. Totuşi în prezent ele sunt aproape complet înlocuite cu alte unsori care au aceleaşi calităţi, dar sunt mai ieftine.

Unsorile de plumb preparate cu săpunuri ai acizilor nesaturaţi, dau naştere la mase semifluide foarte vâscoase, gradul de viscozitate depinzând de conţinutul procentual al săpunului de plumb. Chiar la un conţinut foarte mare de săpun (25% sau mai mult), când unsorile de săpun de plumb al acizilor nesaturaţi îşi pierd în mod practic fluiditatea, ele nu capătă plasticitate. Aceasta se datoreşte faptului că ele nu au proprietatea de a deveni consistente, chiar la temperaturi normale, şi se scurg sub influenţa greutăţii proprii.

Unsorile de plumb pe bază de săpun ai acizilor saturaţi sunt plastice când conţin un procent mare de săpun şi un uleiu slab vâscos. (Dacă săpunul de plumb este preparat printr'o reacţie directă a grăsimii sau a acizilor graşi cu oxid de plumb, este inevitabil să existe în unsoare impurităţi datorită acestui oxid. In acest caz unsoarea are o acţiune abrazivă. Unsorile preparate prin metoda dublei descompuneri sunt curate şi de bună calitate.

Săpunurile de plumb ale acizilor naftenici sunt foarte lipicioase şi de aceea ele se întrebuinţează pentru prepararea unsorilor fricţionale (prin amestecarea cu parafină şi cerezină).

In URSS, unsoarea AF 70 este o unsoare în care o parte din cerezină este înlocuită cu stearatul de plumb. S'a arătat mai sus că săpunurile de plumb măresc stabilitatea peliculei unguente. Datorită prezenţei săpunului de plumb, unsoarea AF 70 asigură într'o măsură mai mare mersul lin al aparatelor, în mecanismele care au transmisii dinţate şi în spirală. In acelaşi timp, unsoarea are proprietăţi de antigel, mecanice şi fizico-chimice foarte interesante. De aceea ea poate să fie întrebuinţată ca o unsoare universală pentru aparate diverse:

Fabricaţia unsorilor de plumb:

I. — 100 părţi uleiu de peşte, hidrogenat
280 părţi apă
56 părţi leşie de sodă caustică de 25%
10 părţi uleiu mineral de origină asfaltoasă, visc. 10°E/50°C.

Scanned with OKEN Scanner

Se amestecă într'un cazan încălzit cu aburi, până la completa saponificare a uleiului de peşte. După aceasta se adaugă 110 părţi soluţie de acetat de plumb de 50%. Când săpunul s'a coagulat, se scurge apa şi se mai spală de 2···3 ori cu 200 părţi apă caldă. La sfârşit se evaporă restul de apă inclusă în săpun şi se amestecă cu 876 părţi uleiu mineral asfaltos, de viscozitate 10°E/50°C. Procentul de apă trebue să fie sub 1%.

II. — In tehnica industrială se prepară unsorile de plumb şi în felul următor: cca 13% uleiu mineral de 2,5°E/50°C, se amestecă cu 21% oxid de plumb PbO până se obţine o pastă netedă. La această pastă se adaugă un amestec de 53% oleină cu 13% uleiu mineral. Se ţine temperatura cca 3 ore la 135°C. După scurt timp amestecul începe a fumega, dar încărcătura devine din ce în ce, mai limpede şi închisă şi se formează unsoarea de plumb normală.

F. UNSORI CONSISTENTE ACTIVATE

La angrenajele moderne se desvoltă presiuni foarte mari, uneori mult peste 2000 kg/cm². Unsorile care se întrebuinţează în aceste angrenaje trebue să aibă câteva calităţi în plus faţă de cele obişnuite. Aceste unsori se numesc unsori de înaltă presiune. Ele trebue să fie foarte onctuoase şi destul de fluide şi la temperaturi joase să aibă o mare aderenţă faţă de metal şi să fie constante, adică cu o comportare identică la temperaturi mai mari de 60°C.

Aceste calităţi se obţin prin încorporarea unor produse polare şi a săpunurilor de Al şi Pb. Săpunul de Al are proprietatatea de a da unsorii consistenţa foarte onctuoasă, pe când săpunul de Pb dă unsorii o mare aderenţă. Produsele polare care se adaugă în cele mai dese cazuri sunt sulful (1,5···2,5%) încorporat în uleiuri vegetale sau minerale, sau produşi activi de clor sau fosfor; de asemenea uneori 2···3% paraflow. Paraflow este o parafină clorurată sau un uleiu parafinos clorurat şi condensat cu naftalină în prezenţa clorurii de aluminiu. La unsorile de mare presiuni se adaugă de asemenea în unele cazuri 2···3% preparate cu grafit coloidal.

Unsorile cu săpun de plumb folosite până acum conţin adausuri de sulf şi diverse combinaţii organice ale sulfului. Alte tipuri de unsori pentru acest scop conţin diferite combinaţii organice cu clor, în stare curată sau în combinaţie cu componenţii amintiţi mai sus. Se mai utilizează combinaţii de sulf şi în unsorile cu săpun de sodiu şi de calciu. Activitatea mare de suprafaţă a unsorilor care conţin combinaţi de sulf şi de clor prezintă un pericol, deoarece aceste substanţe, prin atacul lor asupra metalului, pot mări uzura palierelor, dacă reţeta este insuficient controlată. Greutăţi şi mai mari s'au întâmpinat din cauza proprietăţilor corozive ale urmelor de clor şi sulf molecular în mediu umed. In

Scanned with OKEN Scanner

practică, toate unsorile care conţin chiar în cantităţi minime combinaţiuni de sulf sau de clor puţin stabile, au proprietăţi corozive.

In urma unui studiu îndelungat al tuturor proprietăţilor diferitelor adausuri active de suprafaţă şi în urma perfecţionării proceselor de fabricaţie a unsorilor pentru încărcături foarte mari, aceste unsori au început să capete o utilizare pe scară întinsă. Ele se întrebuinţează astăzi pentru ungerea diferenţialului şi a cutiilor de vitesă. Până în prezent nu există date controlate care să confirme avantajele întrebuinţării unsorilor activate faţă de cele obişnuite, în condiţiunile normale de lucru. Totuşi trebue să se considere că dacă noile tipuri de unsori activate sunt într'adevăr absolut nevătămătoare în condiţiuni anormale de lucru, lărgirea sferei lor de întrebuinţare este perfect îndreptăţită.

Unsorile activate se utilizează mai ales la automobile şi în cazul încărcăturilor foarte mari; ele se împart în unsori de iarnă şi de vară. Cele de vară trebue să aibă o viscozitate de 4,8···9°E/99°C, iar punctul de congelare maximum 7°. Unsorile de iarnă trebue să aibă vâscozitatea în limitele 2,4···4,8°E/99°C. iar punctul de congelare maximum —6° până la —70°C. Atât unsorile de iarnă cât şi cele de vară se clasifică după presiunea la care este supusă pelicula unguentă; astfel unsorile tip E.P. 1 trebue să suporte o presiune de circa 3500 kg/cm²:

E.P.2	2100 kg/cm²
E.P.3	1400 kg/cm²
E.P.4	840 kg/cm²

Toate aceste unsori trebue să aibă o coloraţie fluorescentă verzuie.

Astăzi există tendinţa de a nu mai separa unsorile în unsori de iarnă şi unsori de vară.

Prepararea unsorilor activate

O foarte largă întrebuinţare au căpătat aşa numitele unsori „sulfurizate". Aceste unsori reprezintă fie un uleiu mineral vâscos, în care este disolvat un radical sulfurizat, fie nişte unsori de sodiu sau calciu, conţinând afară de baza săpunului şi o bază sulfurizată. Când se socoteşte faţă de unsoarea gata, procentul de sulf este de 1,5···2,5%.

Dacă floarea de sulf se adaugă unui uleiu mineral fără alt adaus, acesta nu poate absorbi mai mult decât 1% în greutate. Se procedează în felul următor: uleiul mineral se încălzeşte într'un amestecător încălzit cu aburi la 120°C, se introduce sulful şi se amestecă intens la 120°, cca 10 minute. De obiceiu, după

acest timp, sulful este complet absorbit. In acest caz se şi începe răcirea, care trebue să fie condusă în aşa fel, ca în timp de 3 ore să se ajungă la 40°C, temperatură la care uleiul se poate descărca.

Dacă se încorporează sulful unui amestec de grăsimi sau uleiuri grase şi uleiuri minerale, se poate ajunge până la un procent de 10% sulf faţă de amestec. Iată două reţete care se fabrică în acelaşi mod.

1. 10 părţi sulf în floare
   25 părţi uleiu de peşte
   65 părţi uleiu mineral (care aparţine de obiceiu unei încărcături de unsoare consistentă şi va fi înglobat acesteia după sulfurizare)
   100 părţi

2. 4,5 părţi sulf în floare
   16 părţi uleiu din untură de porc
   79,5 părţi uleiu mineral (care aparţine unei încărcături de unsoare consistentă şi va fi încorporat acesteia după sulfurizare)
   100 părţi

Grăsimea (uleiu de peşte sau din untură de porc se încălzeşte într'un cazan cu foc direct, la 160···200°C şi se adaugă floarea de sulf, amestecându-se intens. După 15···20 minute se ia o probă şi se încearcă pe o sticlă pentru a vedea dacă, răcind-o, rămâne omogenă.

In cazul când tot sulful este disolvat, se adaugă uleiu mineral şi se amestecă foarte bine. După aceasta se începe răcirea. In 3 ore încărcătura trebue să fie răcită la 40°C când se descarcă.

De obiceiu în acest caz cea mai mare parte a sulfului este legată în mod chimic cu produsul de sulfurizat şi numai o parte rămâne în soluţia coloidală.

Baza astfel preparată se introduce în unsoare împreună cu ultimele uleiul mineral puţin vâscos la temperatura de 100···110° şi se agită bine porţiuni ale uleiului mineral, în faza de concentrare, sau se amestecă cu până la omogeneitatea completă.

Preparaţia unsorilor pentru presiune înaltă

Aceste unsori pot include în acelaşi timp săpunuri cu mai multe baze metalice. Astăzi se procedează de multe ori astfel: se prepară fiecare unsoare cu un fel de săpun separat, iar apoi aceste unsori se amestecă într'o maşină de amestecat, după care se trece unsoarea prin valţuri. Bazele întrebuinţate sunt de obiceiu var, sodiu, aluminiu, magneziu, zinc şi plumb. Cele mai multe din aceste unsori sunt foarte moi, netede, unele chiar semi-

Scanned with OKEN Scanner

fluide. Punctul de picurare este însă întotdeauna peste 115°C. Ca exemplu se indică următoarea unsoare:

27,5% unsoare pe bază de săpun de sodiu, cu 10% săpun,
5 % unsoare pe bază de săpun de plumb, cu 10% săpun,
67,5% unsoare pe bază de săpun de aluminiu, cu 10% săpun.

Când unor astfel de unsori trebue să li se adauge produse polare, acestea se încorporează în uleiul mineral, înainte de adăugarea uleiului la săpun.

O atenție deosebită se dă în ultimul timp unsorilor de litiu, preparate pe bază de stearat de litiu. Acestea, în amestec cu uleiuri minerale, dau geluri foarte stabile și cu punct de picurare ridicat. Se obțin astfel unsori funcționând la temperaturi cuprinse între —68° și +204°C și utilizate cu mult succes în aviație.

Se mai insistă în ultimii ani și asupra lubrifianților pe bază de siliconi, materiale care dau speranțe mari în multe direcții și care sunt constituite pe bază de compuși ai siliciului cu radicali organici.

Unsori pe bază de siliconi.

In urma descoperirii siliconilor fluizi (polimetilsiloxani și polifenilsiloxani) ca lubrifianți s'a încercat a se face unsori consistente pe baza acestora, ca înlocuitori ai uleiurilor minerale. In compoziția acestor unsori intrau și săpunuri metalice.

Siliconii fluizi sunt compuși de tipul general

$$R_{2n} + 2\,Si_n\,O_n - 1$$

în care R este un radical hidrocarbonic, iar n este un număr întreg egal cu cel puțin 3. Radicalii hidrocarbonici pot fi de tip diferit chiar în aceeași moleculă.

Unsorile consistente pe bază de siliconi fluizi nu se pot fabrica în felul descris la unsorile pe bază de uleiuri minerale. Până acum singura bază de săpun, care a dat rezultate bune în amestec cu siliconii fluizi, este stearatul de litiu. Insă și acesta are nevoie, pentru a fi încorporat în siliconii fluizi, de un solvent comun.

La început acest solvent era benzenul. Unsoarea se făcea la cald și în vase rezistente la presiuni mari, pentru a evita evaporarea solventului. După formarea unsorii solventul trebuia eliminat, fie întinzând unsoare în straturi subțiri și încălzind-o la presiune atmosferică, fie evaporându-se solventul prin încălzire sub vacuum.

Scanned with OKEN Scanner

O ameliorare și ușurare a fabricației de unsori consistente pe bază de siliconi fluizi a constituit-o găsirea unui solvent comun cu punct de fierbere înalt, care nu strică consistența, nu mai trebue eliminat și permite fabricarea unsorii în mod continuu. Rezultatele cele mai bune au dat până în prezent esterii alfatici ai acizilor dicarboxilici de ex.: esterul di-2 etilhexil adipic, di-2 etilhexil sebacic, dibutilftalat, etc.

Unsorile consistente se pot prepara și fără grăsimi, prin trecerea uleiului mineral într'un sistem coloidal dispersat, ce constă din două sau mai multe faze, din care una e formată din particule dispersate coloidal. Se obțin pe cale mecanică prin introducerea în uleiu a unui gel (hidrogel, alcoogel, sulfogel, etc.).

Gelul e peptizat cu un electrolit.

Sistemul coloidal e apărat contra îmbătrânirii sau tixotropiei cu o substanță protectoare, care poate fi albumina, amilodextrina, caseina, glutina, etc. Metoda de dispersiune este mecanică și anume prin frecarea pe valțuri a unui uleiu cu gel de aluminiu sau siliciu, măcinate coloidal.

După cantitatea de gel și felul uleiului se obțin unsori omogene transparente, mai mult sau mai puțin vâscoase.

Se caracterizează prin aceea că prin schimbarea temperaturii sau presiunii penetrația și viscozitatea nu variază în limite mari.

Acestor unsori li se pot adăuga substanțe anticorozive sau care să mărească rezistența la presiune înaltă ca de ex. grafitul, etc.

Ca lubrifianți lichizi sau ca materie primă pentru unsori consistente s'au mai încercat în ultimii ani polialkileniglicoli și compuși organici perfluorați. Aceștia din urmă sunt foarte rezistenți la temperaturi mari până la cca 250°, sunt necombustibili și neatacabili cu acid azotic concentrat, acid sulfuric fumans, sodă caustică sau substanțe oxidante, până la 100°.. Sunt atacați numai de sodiu și potasiu metalic la cca 80° și de fluoruri la temperaturi joase.

Unsorile preparate pe bază de siliconi fluizi au foarte multe calități între care: adezivitatea, onctuozitatea și posibilitatea de a le întrebuința pe o scară mare de temperatură. Ele aveau însă desavantajul, în primele faze ale fabricației lor, de a nu fi de mare folos în ungerea-limită, atunci când era vorba de frecare, de alunecare a oțelului pe oțel, fapt ce se confirma și la siliconii fluizi utilizați singuri. Prin adausul de diesteri, se pare că acest inconvenient s'a înlăturat și că astăzi aceste unsori pot fi utilizate cu mare folos în orice fel de lagăre, între limite mari de temperatură dela —51 °C la +163°C.

Scanned with OKEN Scanner

G. DIVERSE UNSORI

a) *Unsori pentru funiculare*

Unsorile pentru roţile dinţate cu dinţi de lemn sau pentru roţile dinţate la funiculare sunt de fapt amestecuri topite de grăsimi de lână, seu, stearină, ceară montană cu diferite uleiuri reziduale. De obiceiu ele conţin ca umplutură grafit sau talc, primul fiind în special recomandat pentru aceste unsori. Aceleaşi unsori pot servi şi la ungerea lanţurilor de tot felul, a rolelor şi a şirurilor de role, precum şi a oricăror roţi dinţate din fier sau din lemn. Uneori această unsoare este atât de tare, încât pentru a unge piesele, ea trebue topită şi aplicată cu pensula. Ea se întăreşte pe aceşti dinţi şi rămâne multă vreme aderentă. Fiecare dinte este astfel îmbrăcat cu un strat de unsoare şi la presiunile mari ce se exercită asupra dinţilor, aceasta este de mare folos. Unsorile trebue să aibă de asemenea un punct de picurare destul de înalt şi o consistenţă cât mai solidă, însă se recomandă, pe cât posibil, a nu se adăuga parafină. In locul acestor unsori se pot întrebuinţa şi unsori de maşini sau de căruţe, cu adausuri de grafit sau de colofoniu. Uneori, pentru a le face mai solide, unsorile se saponifică parţial cu sodă.

Iată câteva reţete:

1. 25 părţi grăsime de lână neutră
   5 părţi seu
   20 părţi uleiu de cilindru gros
   75 părţi grafit fulgi
   ½ parte uleiu de mirban
2. 25 părţi grăsime de lână neutră
   25 părţi grăsime de lână brută
   40 părţi seu
   50 părţi grafit fulgi
   50 părţi talc
   10 părţi parafină
   1½ părţi uleiu de mirban
3. 25 părţi grăsime de lână brută
   5 părţi seu
   15 părţi grafit fulgi
   10 părţi vaselină galbenă
   ½ părţi uleiu de mirban
4. 5 părţi uleiu de napiţă suflat
   20 părţi grăsime de lână brută
   10 părţi seu
   20 părţi grafit fulgi
   10 părţi talc

Scanned with OKEN Scanner

5. 5 părţi uleiu de rapiţă suflat D = 0,970
40 părţi grăsime de lână brută
5 părţi uleiu de in
40 părţi grafit fulgi
5 părţi talc
5 părţi cerezină

6. 65 părţi uleiuri distilate din colofoniu
15 părţi hidroxid de calciu
30 părţi talc
15 părţi grafit în pastă

Fabricaţia se face prin amestecarea la cald a componenţilor şi agitare până la răcire. Grafitul sau talcul se pun chiar înainte de răcire. La unsorile pe bază de colofoniu se adaugă uleiul de colofoniu la sfârşit, la fel ca la unsorile pentru căruţe. Punctele de picurare din diferitele caiete de sarcini variază la aceste unsori dela 60···65°C şi chiar peste această temperatură.

b) *Unsori bune conducătoare de electricitate*

Contactele glisante la sârmele aducătoare de curent, la tramvaiele electrice, se ung cu o pastă conducătoare de electricitate şi care conţine grafit. Dacă la fabricarea pastei se întrebuinţează uleiuri minerale bine rafinate, se recomandă a se adăuga acestora săpunul alcalino-pământos sau de metale grele al acizilor naftenici, care fac unsoarea bună conducătoare de electricitate. Se întrebuinţează orice fel de grafit şi de obiceiu mici adausuri de apă.

c) *Unsori de saturaţie*

Acestea sunt unsori care conţin mai ales parafină şi care se întrebuinţează în industria zahărului, pentru a împiedeca spumarea la fierberea siropului de sfeclă. Câteodată se întrebuinţează seu saponificat cu sodă la temperaturi joase şi amestecat cu uleiu mineral.

d) *Unsori pentru marină*

Aceste unsori servesc la ungerea pistei de alunecare şi a saniei pe care stau navele în şantiere. Ele se împart în două tipuri: unsoarea superioară şi unsoarea inferioară. Unsoarea superioară este, de exemplu, un amestec de 80% grăsime de lână şi 20% parafină, pe când unsoarea inferioară este o soluţie de săpun în uleiu mineral. Pentru aceasta se disolvă 20 kg de săpun de Marsilia în puţină apă, se evaporă majoritatea apei prin fierbere continuă şi se adaugă 80 kg uleiu mineral 0,903···0,907, cu eventuala adăugare de 5% seu. Se amestecă până la răcire.

Scanned with OKEN Scanner

H. UNSORI PE BAZĂ DE AMESTECURI DE ULEIURI MINERALE CU HIDROCARBURI SOLIDE

(Antifricționale)

Procedeul de fabricare al unsorilor îngroșate cu hidrocarburi solide, depinzând de natura lor coloidală relativ simplă, este și el foarte simplu. El se compune din următoarele stadii:

1. Operațiunile pregătitoare:
   a) topirea hidrocarburilor solide (cerezină, parafină, petrolatum, etc);
   b) dozarea componenților.
2. Procesul de fierbere:
   a) amestecarea componenților;
   b) deshidratarea;
   c) răcirea.
3. Operațiunile finale.
   a) finisajul (șlefuirea);
   b) fasonarea și ambalarea.

Topirea componentului tare al unsorii (cerezină, parafină, petrolatum, etc.) se face de obiceiu în cazane cu serpentine situate la etajul inferior al fabricii. Uneori aceste substanțe se păstrează în fabrică direct în cazane, care se pot încălzi și unde substanțele se topesc direct înainte de întrebuințare. Cu ajutorul unei pompe sau unui monte-jus, produsul topit se trece în vasul de dozare.

Dozarea componenților de bază ai unsorilor cu faza tare din hidrocarburi solide, se face de obiceiu volumetric. Devieri neînsemnate (zecimi de procent) față de rețetă, care pot fi cauzate prin neexactitatea dozării, nu au în cazul de față prea mare însemnătate și nu se resimt în proprietățile unsorii. Dozarea alcaliilor liberi și a adausurilor trebue să se facă gravimetric.

Fierberea unsorii se face în malaxoare, prevăzute cu amestecător mecanic sau adaptate la amestecare sau aer (fig. 4). In cazurile când este necesară o deshidratare totală a unsorii, amestecarea se face la temperatura de 105···110° până la îndepărtarea completă a urmelor de apă. Temperaturi mai ridicate, în special când amestecarea se face cu aer, nu sunt recomandabile, căci pot provoca oxidarea sau carbonizarea uleiului. Dacă nu se cere o deshidratare completă, atunci amestecarea se face uneori la temperaturi mai joase, într'un interval de timp scurt (până la 30 de minute).

Scanned with OKEN Scanner

După aceea se răcește unsoarea turnându-se în niște forme speciale sau peste un tambur de răcire rotativ și gol, în interiorul căruia curge apă rece. Unsoarea răcită se ia jos de pe tambur cu ajutorul unor cuțite speciale și se trece pe valțuri fie direct, fie cu ajutorul unor șuruburi elicoidale.

Trecerea prin valțuri (sau frecarea cu pietre de moară, sau site de vopsea) se raportează la operațiunea de finisare. Unsorile răcite în formă, pentru a li se da omogeneitate, se freacă și ele uneori între valțuri sau pietre. Unsoarea frecată se împachetează în butoaie sau bidoane. Uneori unsoarea topită se toarnă direct din amestecătorul unde a fiert, în bidoane, unde se și răcește.

In cazurile când într'o unsoare, în care componentul solid se compune din hidrocarburi solide, se mai introduce o mică cantitate suplementară de săpun, acesta din urmă se adaugă sub formă de soluție coloidală de săpun în uleiu. Această soluție se prepară în prealabil și reprezintă în stare rece o unsoare consistentă cu săpun. Metoda ei de preparare este analoagă metodei de preparare a unsorilor pe bază de săpun corespunzător.

In acest caz, stadiul de deshidratare este însoțit de topirea unsorii cu săpun în mediu hidrocarbonic și se face de obiceiu la o temperatură mai ridicată decât deshidratarea unsorilor carbonice simple. Temperatura depinde de radicalul săpunului și concentrația lui. Chiar o cantitate neînsemnată de săpun schimbă adânc proprietățile fizico-chimice ale unsorii hidrocarbonice. Astfel unsoarea specială de tun se deosebește de unsoarea obișnuită hidrocarbonică de tun printr'un conținut de 0,3···0,6% săpun oleosodic, în loc de 0,2% hidroxid de sodiu. Această unsoare are capacitatea de a păstra o grosime mult mai mare a stratului de unsoare chiar și la temperaturi mai ridicate (tabela XIX).

Concentrații și mai mici de săpun pot modifica puternic proprietățile unsorilor consistente. Astfel, în cursul unor lucrări de cercetări științifice făcute la Moscova în Institutul Petrolifer, s'a stabilit că o schimbare simțitoare a penetrației și o creștere sensibilă a capacității de adeziune au fost provocate de o concentrație de săpun de 0,008% (de exemplu stearatul de sodiu, stearatul de zinc și în special stearatul de aluminiu).

Concentrații mari nu provoacă uneori schimbări așa de puternice ca o concentrație limită mică a săpunului.

Când conținutul de săpun este mare, se întrebuințează un procedeu de fabricare analog cu procedeul de preparare a unso-

Scanned with OKEN Scanner

rilor, în care componentul solid îl formează săpunul, iar hidrocarburile solide, în acest caz, pot fi privite ca un component al fazei uleioase a unsorii.

Formarea structurii unsorilor îngroşate cu hidrocarburi solide

La prepararea unsorilor îngroşate cu cerezină, parafină sau ceruri nesaponificabile, structura finală a unsorii se formează în timpul răcirii şi finisării. Stadiile premergătoare — disolvarea, amestecarea şi deshidratarea — nu iau parte la formarea structurii finale a unsorii.

Temperatura până la care se face încălzirea în timpul deshidratării şi durata încălzirii pot influenţa gradul de deshidratare şi provoca chiar o neînsemnată carbonizare (gudronare) a fazei uleioase; aceşti factori la rândul lor pot provoca o schimbare oarecare a structurii şi a proprietăţilor unsorii, structură care ia naştere în timpul răcirii şi şlefuirii.

Schimbând vitesa de răcire, grosimea stratului răcit şi natura acţiunii mecanice, atât în timpul răcirii cât şi după terminarea ei, se poate modifica, într'o măsură oarecare, structura şi concomitent şi unele proprietăţi fizico-chimice ale unsorii gata preparate.

Unsoarea G. O. I. — 54 nu conţine săpun şi se prepară pe cale de îngroşare a unui uleiu puţin vâscos şi cu un punct de congelare scăzut, cu o cerezină având un punct de topire ridicat. Ea se întrebuinţează pentru ungerea direcţiei rigide şi a profundorului avioanelor în timpul iernii. Poate fi întrebuinţată şi vara. Afară de aceasta, unsoarea poate fi întrebuinţată pentru ungerea nodurilor de fricţiune ale aparatelor de aviaţie.

Unsoarea G. O. I. — 54 lucrează în mod mulţumitor în limitele de temperatură ale aerului atmosferic, dela + 50 până la —45°C. Ea se deosebeşte de unsoarea N. K.—30 printr'o stabilitate chimică mult mai mare şi o capacitate mare de prezervare contra coroziunii.

Unsoarea Aeroflot 60 se întrebuinţează pentru aceleaşi scopuri ca şi unsoarea G.O.I.—54, dar se deosebeşte de aceasta printr'o rezistenţă termică mai mare şi o gamă de temperatură a capacităţii de lucru mult mai întinsă. Aeroflot 60 suportă proba de stabilitate termică la 60°C, în timp ce unsoarea G.O.I.—54 la 50°C. Ea îşi păstrează capacitatea de lucru până la temperatura de — 60°C. Se prepară pe cale de îngroşare a unui uleiu uşor, cu punctul de congelare scăzut, întărit cu o cerezină cu un punct de topire ridicat.

Scanned with OKEN Scanner

II. UNSORI DE PROTECȚIE

a) *Unsori de protecție contra ruginei și de prezervare a metalelor*

Grăsimile, solide sau lichide, sunt adecvate pentru protecția temporară a pieselor metalice, în special a pieselor de fier, însă ele se topesc ușor la soare și cu timpul râncezesc. Pentru fabricația unsorilor de protecție se întrebuințează grăsimi solide și lichide împreună cu ceruri sau rășini, vaselină, cerezină și ca solvent uleiuri minerale, uleiuri sau esență de terebentină, benzen, benzină, etc.

Există o mulțime de unsori de protecție contra ruginii, a căror consistență variază, după necesitate, dela un uleiu gros la unsori moi și la unsori foarte consistente, câteodată chiar până la o consistență cauciucoasă. In orice caz însă, ele trebue să se poată îndepărta ușor cu solvenții obișnuiți sau chiar și fără solvenți. De asemenea ele trebue să fie neutre și să nu atace metalul.

Grăsimile solide ca seul, untura de porc, de oaie, etc., râncezesc cu timpul, iar acizii grași formați atacă fierul; de aceea, la întrebuințarea lor trebue avut în vedere să se neutralizeze complet materialul. Iată câteva exemple de rețete pentru unsori de protecție contra ruginii, întrebuințate:

1. 70 kg grăsime de lână (lanolină), neutră și fără apă, 30 kg uleiu mineral, viscozitate 5···6°E/50°C, se topesc împreună și se diluează la întrebuințare cu petrol sau cu benzină grea.

2. 60 kg grăsime de lână (lanolină), neutră și fără apă, se topesc și li se adaugă, puțin câte puțin, amestecând continuu 40 kg esență de terebentină. După anotimp, se urcă sau se scade procentul de grăsime de lână, pentru a avea aceeași consistență.

3. 40 kg grăsime de lână (lanolină) neutră, 10 kg magnesia usta, 30···40 kg esență de terebentină.

4. 20 kg seu fără aciditate liberă, 10 kg hidroxid de calciu sau, și mai bine, magnesia usta, 10 kg cerezină, 60 kg uleiu mineral de viscozitate 3···4°E/50°C.

5. 30 kg rășină extrasă (colofoniu), 30 kg stearină din grăsime de lână, 10 kg hidroxid de calciu sau magnesia usta.

6. 45 kg seu fără aciditate liberă, 5 kg cerezină, 5 kg magnesia usta, 45 kg uleiu mineral amestec D = 0,885.

Scanned with OKEN Scanner

7. 30 kg grăsime de lână neutră, 18···20 kg uleiu de terebentină.

8. 65 kg vaselină naturală galbenă, 35 kg grăsime de lână neutră (lanolină) și fără apă. La întrebuințare se diluează după necesitate.

9. 8 kg răşină, 6 kg parafină, 2 kg cerezină, 1 kg hidroxid de calciu sau magnesia usta, 15 kg uleiu de terebentină.

10. 15 kg cerezină, 15 kg parafină moale, 70 kg uleiu mineral, viscozitate 3···4°E/50°C.

11. 80 kg petrolatum galben, 20 kg magnesia usta;

12. 80 kg petrolatum galben, 20 kg alb de plumb.

13. 90 kg uleiu de cilindru filtrat, 2 kg cerezină, 2 kg răşină extrasă topite împreună şi, după răcire, diluate cu 6 kg uleiu de terebentină.

14. 12% acizi graşi din uleiu de peşte, 12% acizi graşi din seu, 72% uleiu de maşină rafinat, viscozitate 3···4°E/50°C şi 4% hidroxid de calciu. Această unsoare se fabrică la fel ca unsorile consistente antifricţionale şi se întrebuinţează mai ales la ungerea armelor.

Singurul defect al acestor unsori este temperatura lor de topire, relativ joasă. In caietele de sarcini pentru vaseline încă nu există norme de control, în afară de cifra de aciditate şi conţinutul în apă şi impurităţi, care să garanteze proprietăţile lor anticorozive. In cazurile când vaselinele tehnice se întrebuinţează ca unsori anticorozive, este necesară controlarea proprietăţilor de siguranţă, prin metoda prevăzută pentru unsorile de protecţie pentru armament.

Unele uleiuri şi grăsimi, ca uleiul de ricin, uleiul de sâmburi de struguri, grăsimea din lână, etc., dacă se tratează la rece sau la temperatură nu prea înaltă cu anhidridă fosforică, capătă proprietăţi protectoare contra ruginii, mai ales faţă de fier. Se pare că puterea lor de protecţie este atât de mare, încât uleiurile şi grăsimile care conţin această anhidridă fosforică dau o protecţie completă, chiar în film invizibil de subţire.

Seul şi grafitul au dat rezultate destul de bune pentru ungerea sârmelor sau a instrumentelor agricole în timp de iarnă; de asemenea, săpunurile de aluminiu ale acizilor graşi, precum şi săpunurile de zinc ale acizilor graşi în soluţii diluate după necesitate.

Rezultate bune a dat şi unsoarea contra ruginii, care este o soluţie de grăsime de lână, uleiu de terebentină, benzen sau altele, căreia i s'a adăugat o mică cantitate de magnesia usta.

Scanned with OKEN Scanner

Se mai fabrică o grăsime a cărei compoziție se bazează pe puterea de prezervare contra ruginii a acidului cromic sau a sărurilor de crom. Se iau de exemplu 100 părți de grăsime de lână neutră cu 100 părți soluție de bicromat de sodiu 5% și se amestecă bine timp îndelungat. Acest amestec se diluează prin adăugarea de cantități variabile de vaselină, după consistența care trebue obținută. Se mai pot întrebuința și alte compoziții care pot fi suporturi pentru soluția apoasă a sărurilor de crom, ca de exemplu silicat de sodiu, argilă, ciment, gips, gudron, dextrină, rășini, etc. Iată o rețetă făcută în acest fel:

5 părți praf de cleiu, 80 părți soluție cromat de potasiu 10%, se amestecă până devin ca o pastă. De asemenea alta: 100 părți gudron obișnuit și care poate conține apă, se amestecă cu o soluție de cromat de sodiu 5%.

Unsorile de protecție care conțin lanolină, sunt foarte răspândite. De obiceiu lanolina se întrebuințează în amestec cu vaselina ca apărătoare de coroziune.

Altele nu au nicio eficacitate și servesc deseori — în țările capitaliste — pentru asigurarea „secretului de fabricație" și pentru reclamă deșănțată.

In aviația sovietică se întrebuințează foarte mult unsoarea pentru conservarea interioară a motoarelor. Aceste motoare lucrează cu combustibil antidetonant. Unsoarea conține săpun de trietanolamină. Se întrebuințează de exemplu următoarea compoziție:

uleiu stors din seu de porc, rânced	73,5%
trietanolamina	6,5%
alcool butilic normal	10,0%
stearat de aluminiu	10,0%

Acțiunea acestei unsori constă probabil în următoarele:

a) emulsionează apa care se găsește în motor. Indepărtează parțial această apă sub formă de amestec azeotrop cu alcool butilic;

b) transformă compușii halogenați ai plumbului ($PbBr_2$), formați în cantități mari când se întrebuințează combustibilul cu un amestec de plumb (antidetonant), în compuși complecși, care nu reacționează cu metalul motorului (aliaj de Fe, Cd, Al, Mg).

Săpunul de trietanolamină se întrebuințează și în alte unsori de protecție preparate cu produse petrolifere. Totuși ele pot provoca coroziunea pe piese din bronz, alamă și electron.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru țevile de pușcă, în care s'au întrebuințat nitropulberi, se folosesc grăsimi de protecție contra ruginii, care se compun din uleiuri grase sau din acestea amestecate cu uleiuri minerale, cărora li s'a adăugat de obiceiu, pentru a obține o consistență pastoasă, o grăsime solidă. Acest amestec, pentru a neutraliza reziduurile acide ale nitropulberilor, este tratat cu amoniac gazos, la temperatură obișnuită, până la saturație. In loc de amoniac se pot întrebuința baze organice, disolvate în amestecul de mai sus. Se recomandă uneori întrebuințarea la aceeași unsoare a bazelor organice și saturația cu amoniac gazos. De exemplu, 25 kg glicerină de 50°, 50 kg uleiu mineral amestecat cu oleat de amoniu, 25 kg carbonat de amoniu, se amestecă bine împreună și se trec printr'o moară de vopsea.

In general însă, pentru păstrarea armamentului, se întrebuințează unsorile hidrocarbonice, adică amestecuri de uleiu cu cerezină sau petrolatum (petrolatumul însă nu lucrează bine la temperaturi joase), conținând doar cantități neînsemnate de alcalii liberi sau, în cazuri izolate, de săpun.

Unsorile pentru armament se întrebuințează adeseori și pentru apărarea de coroziune a altor piese. Dăm câteva rețete întrebuințate în URSS.

Unsoarea de tun este un amestec din cerezină (15%) și uleiu de cilindru și conține 0,015···0,02% hidroxid de sodiu. Se întrebuințează pentru asigurarea, pe vreme îndelungată, a diverselor piese de armament. Această unsoare se întrebuințează și pentru apărarea pieselor industriale.

Unsoarea specială de tun se deosebește de cea obișnuită prin faptul că nu conține alcalii liberi, ci 0,3···0,6% săpun din oleat de sodiu și ceva mai multă cerezină (16%).

Unsoarea de muniții este un amestec de uleiu de cilindru (23%) cu uleiu de mașini (65%) și cerezină (12%). Ea se întrebuințează pentru apărarea pieilor contra îmbătrânirii și a diverselor piese de muniții contra ruginii.

Unsoarea de pușcă este un uleiu de cilindru îngroșat, cu 1,5···2,5% cerezină. Afară de întrebuințarea de bază se mai întrebuințează în operațiile de ungere a detaliilor prelucrate și pentru piesele de puțină importanță preparate în masă, înainte de a le preda în depozite. Pentru ungerea pieselor, care trebue transportate la distanțe mari, nu este recomandabilă întrebuințarea ei.

Unsoarea de gloanțe este un amestec de petrolat cu cerezină și parafină și se întrebuințează pentru ungerea șanțurilor degetarelor proiectilelor.

Scanned with OKEN Scanner

Unsoarea de apărare emulsionată

Unsorile de protecţie emulsionate pot avea o largă întrebuinţare. Condiţia unei bune unsori de acest fel este o suficientă stabilitate coloidală.

Lucrările ştiinţifice din URSS duc la o neîncetată îmbunătăţire a reţetelor şi a procesului tehnologic de preparare.

Unele unsori emulsionate se aplică prin cufundarea suprafeţelor de frecare în unsoare.

T. IATIM-ul a propus o reţetă pentru o unsoare de protecţie emulsionată semilichidă, care la o încălzire până la 50···60° capătă o consistenţă potrivită aplicării ei prin cufundarea pieselor mici.

b) *Unsori de protecţie pentru piele*

Pielea proaspăt tăbăcită se unge cu o grăsime. Pielea brută se unge de asemenea cu a grăsime, tot aşa şi pielea prelucrată. Obiectele de piele prelucrate trebue unse cu grăsimi, pentru a le proteja contra influenţelor dăunătoare din afară. Uleiul de peşte este socotit încă şi astăzi ca cea mai bună grăsime şi mijloc de conservare pentru piele; în afară de uleiu de peşte se mai întrebuinţează seu, grăsime din lână, cerezină, parafină, stearină, etc., câteodată în amestec cu uleiuri minerale. Pentru cremele de ghete, se folosesc mai ales soluţii de ceară montană, cerezină, parafină sau alte ceruri, în esenţă de terebentină, etc. Pentru unsorile de protecţie hidrofobe se întrebuinţează drept component important şi cauciucul, care adăugat uleiului de peşte în cantităţi de cca 10···20%, dă o protecţie contra umezelii, care nu poate fi întrecută de alt compus.

Cauciucul se disolvă în benzină în felul următor: para-cauciuc curat, natural, se taie întâi în bucăţele mici de mărimea lintei şi se pune într'un vas închis, cu atâta benzină ca să fie numai acoperit. Aceste bucăţele de cauciuc se umflă în benzină şi o sug toată. Atunci operaţia se repetă din nou, adăugând atâta benzină, ca bucăţelele să fie tocmai acoperite. In câteva ore ele au supt din nou benzina; se procedează în acest fel până se obţine o masă gelatinoasă, uniformă, care se poate amesteca cu un amestecător de lemn. Acestei mase i se adaugă mai departe benzină până se ajunge la consistenţa dorită, benzina ajungând de obiceiu la 20 părţi benzină pentru o parte cauciuc. Soluţia se lasă să stea câteva zile, până se clarifică. In locul benzinei se poate întrebuinţa esenţă de terebentină sau de camfor, cloroform sau tetraclorură de carbon. Şi vaselinele sau

Scanned with OKEN Scanner

parafinele disolvă la cald cauciucul, însă procesul de disolvare merge mai greu. Pentru o unsoare de piele se potrivește, de exemplu, un amestec de 10 părți soluție de cauciuc în tetraclorură de carbon, plus 70 părți uleiu vegetal și 15···20 părți ceară de albină sau seu. Pentru talpă se întrebuințează ca uleiu vegetal uleiul de muștar, uleiul de in sau de ricin.

O altă unsoare de piele cu cauciuc se mai poate fabrica în felul următor: se topesc împreună 5 kg cerezină, 5 kg parafină, 25 kg grăsime de lână neutră, 10 kg uleiu de sardele, 5 kg uleiu de ricin și 30 kg uleiu mineral, iar după ce focul s'a stins, se adaugă 5 kg soluție de cauciuc. Această unsoare se poate parfuma cu puțin uleiu de mirban.

Pe piață se găsește o cantitate mare de grăsimi pentru piele, care conțin de multe ori cantități foarte mari de uleiuri minerale și care, pentru a căpăta consistența mai tare, sunt amestecate cu cerezină și parafină. Părerile sunt împărțite asupra întrebuințării uleiului mineral.

In general unsorile de piele se fac cu un amestec de grăsimi, uleiuri vegetale și uleiuri vegetale oxidate. Uneori uleiurile vegetale sau grăsimile sunt parțial saponificate. De asemenea se mai întrebuințează diverse ceruri și, după cum am spus, parafina și cerezina. Degrasul este preferat încă și astăzi în compozițiile unsorilor pentru piele, însă este de multe ori înlocuit, fie cu grăsimi din lână, fie cu uleiu de pește, sau cu uleiuri vegetale oxidate.

Tot printre unsorile de protecție pentru pielea confecționată se pot socoti și cremele de ghete. Se cunosc două grupe de creme de ghete:

a) creme de ghete emulsionate cu apă și

b) creme de ghete disolvate în white-spirit sau esență de terebentină. La noi în țară se întrebuințează exclusiv cremele de ghete disolvate în terebentină sau white-spirit. Pentru fabricația lor se folosește o ceară sau un compus asemănător cerei, care este vopsit cu vopsele adecvate și dislvat în solvent. Cerurile care se întrebuințau înainte erau ceara montană, ceara carnauba, cerurile sintetice, cerezina, parafina și ceara de albină.

Fabricația este destul de simplă, cerurile întrebuințate se topesc în ordinea tăriei lor, sau mai bine zis a punctului de picurare, într'un cazan cu foc direct sau cu încălzire cu aburi. După ce toți acești componenți s'au topit, se stinge focul și se adaugă, puțin câte puțin, sub agitare continuă, solventul. Se mai continuă agitarea până la circa 46···50° și se umple imediat în cutii.

Se va observa întotdeauna ca cerurile să nu se încălzească mai mult decât este strict necesar, pentru a nu pierde din solvent prin evaporare.

In cazul că se întrebuinţează un cazan cu foc direct, este bine să se aşeze intrarea căminului în altă încăpere decât cazanul. Peste cazan trebue să fie un capac mare şi care se poate închide perfect, capac care să se poată trage în sus şi în jos pe o rolă; aceasta pentru cazul când, la adăugarea solventului, s'ar produce o autoaprindere şi ar fi nevoie de lăsat capacul imediat în jos.

Crema de ghete emulsionată cu apă, care se întrebuinţează destul de mult în alte ţări, este o compoziţie în care cerurile şi o parte mică de grăsimi sunt parţial saponificate cu alcalii, iar după aceea sunt fierte şi amestecate cu apă. Săpunul alcalin este emulgatorul, iar crema obţinută este o pastă deschisă, care se poate colora cu colori de apă şi pigmenţi, după dorinţă.

Pentru nevoile armatei, se întrebuinţează o unsoare de bocanci. La noi s'a întrebuinţat înainte de războiu următoarea reţetă:

seu	32%
untură de peşte, oxidată	10%
uleiu de ricin	45%
parafină	5%
soluţie de săpun de 2%	8%
	100%

In cazul lipsei de grăsimi se admite următorul caiet de sarcini:

I. 27% uleiu vegetal (floarea soarelui)
35% uleiu floarea soarelui oxidat
28% seu de bovine
3% ceară albine
7% soluţie săpun 2%

II. 27% uleiu vegetal (floarea soarelui)
35% uleiu floarea soarelui oxidat
28% seu de bovine
3% parafină
7% soluţie săpun 2%

Tot la unsorile pentru piele se mai pot enumera şi unsorile pentru impregnarea garniturilor de piele la pistoanele frânelor Westinghouse. Aceste unsori ne-au fost comunicate din URSS şi au, în general, următoarea compoziţie: uleiu de ricin polimerizat, seu sau untură, ceară de albine, parafină, proporţiile acestor ingrediente variind după cum urmează:

Unsoarea Nr. 12

88% uleiu de ricin polimerizat
12% ceară de albine

Scanned with OKEN Scanner

60% uleiu de ricin polimerizat
16% seu
16% parafină
8% ceară de albine

Uleiul de ricin polimerizat (floricin) se fabrică încălzind uleiul de ricin tehnic rafinat sau uleiul de ricin de aviație la 300°, în vid, până la viscozitatea de 8°E/70°C. In timpul polimerizării distilă cca 10···15% din uleiu și trebue scăzut din randament. Când se lucrează cu un uleiu tehnic nerafinat, cifra de aciditate a uleiului polimerizat obținut este cca 20 mg KOH/g. Pentru uzul unsorilor întrebuințate la noi în țară nu există limită pentru cifra de aciditate a uleiului de ricin polimerizat. In URSS însă, se cere în caietul de sarcini ca uleiul de ricin polimerizat să nu aibă o cifră de aciditate peste 5 mg KOH/g. Pentru aceasta trebue întrebuințat un uleiu de ricin inițial care să nu aibă o cifră de aciditate mai mare decât 2, adică să fie foarte bine rafinat.

Fabricația acestor unsori nu comportă altă greutate decât polimerizarea uleiului de ricin, care trebue condusă cu multă grijă. După obținerea uleiului de ricin polimerizat, ceilalți ingredienți: ceara de albine, seul și parafina, se topesc la 60°C și se amestecă cu uleiul de ricin polimerizat, agitându-se apoi până la o răcire de cca 40°C, după care se toarnă în ambalajele respective.

c) *Unsori de copite*

Ungerea copitelor cu creme grase sau rășinoase nu are efectul pe care îl scontează mulți crescători de vite și de cai, căci această unsoare nu servește la creșterea copitei. In schimb însă, unsoarea preservă copita contra umezelii.

Iată câteva rețete:

1. 10 părți grăsime de lână neutră
   10 „ parafină
   76 „ uleiu mineral 0,885
   2 „ gudron de lemn

2. 10 părți ceară galbenă
   20 „ seu
   40 „ untură de porc

3. 10 părți cerezină naturală
   10 „ uleiu de pește japonez
   80 „ uleiu mineral 0,895
   1/2 „ acid fenic sau creolină

Scanned with OKEN Scanner

4. 10 părți bază de unsoare de căruță din rășină
10 „ uleiu de colofoniu greu
75 „ uleiu de colofoniu ușor
½ „ acid fenic sau creolină
5. 50 părți grăsime din lână brută
25 „ seu
25 „ uleiu mineral 0,900
5 „ gudron de lemn

La această unsoare se adaugă 6···7 părți leșie de sodă caustică de 30° Bé și se amestecă până la obținerea unei paste consistente.

d) *Ceruri de întreținere*

Așa cum se întrebuințează crema de ghete pentru lustruirea și conservarea pielii, tot așa se întrebuințează diverse paste, pentru lustruirea parchetului, linoleului și mozaicului. Aceste paste se pot împărți în două mari grupe, la fel ca și cremele de ghete, adică:

a) emulsii cu apă;

b) soluții în solvenți ca benzina sau esența de terebentină.

Pastele se fabrică aproximativ în același fel ca și cremele de ghete, numai că cerurile care dau luciu mare se pun în cantități mai mici, pentru a evita ca parchetul sau mozaicul să devină prea lunecos.

Iată câteva rețete:

1. 12 părți cerezină de 58···60°
18 „ parafină de 50···52°
35 „ esență de terebentină
35 „ benzină grea
2. 2 părți ceară de carnauba
10 „ cerezină 58···60°
15 „ parafină 50···52°
33 „ esență de terebentină
40 „ esență de rășină
3. 8 părți ceară montană rafinată
3 „ cerezină
2 „ ceară japoneză
2 „ stearină
35 „ esență de terebentină
15 „ parafină 48···50°
35 „ benzină grea sau esență de colofoniu

Iată și câteva rețete de ceruri emulsionate cu apă:

1. 5 părți ceară japoneză
15 „ reziduuri de ceară de carnauba
4 „ săpun fără colofoniu
2 „ potasă caustică
64 „ apă

Scanned with OKEN Scanner

2. 6 părţi reziduuri de ceară carnauba
10 „ ceară montană rafinată
2 „ ceară japoneză
2 „ colofoniu
3 „ soluţie de potasă caustică
37 „ apă

Fabricaţia acestor unsori este în totul asemănătoare celei arătate la crema de ghete.

III. UNSORI FRICŢIONALE SAU UNSORI DE ADEZIUNE

Materialele de uns pentru curele au scopul pe de o parte de a prezerva cureaua, pe de altă parte de a-i mări eficacitatea la lucru, adică aderenţa de şaibă. Aceste unsori trebue să protejeze cureaua şi în împrejurări nefavorabile, ca de exemplu în încăperi umede sau foarte încălzite sau în atmosferă de gaze nocive.

Cureaua cea mai importantă este cureaua de piele, deoarece se întrebuinţează în aproape toate împrejurările. O unsoare pentru curea nu are efect decât atunci când ea pătrunde în piele, când o face moale şi elastică. De aceea la fabricaţia acestor unsori se întrebuinţează în primul rând grăsimi ca untura de peşte şi seul, uleiul de ricin, grăsimea de lână sau amestecuri din aceste grăsimi. Uneori se fac adausuri de uleiu de in, vaselină sau uleiuri minerale, precum şi de colofoniu. Aceste adausuri, în special acel al colofoniului, ar trebui să se evite, deoarece după un anumit timp ele fac cureaua sgrunţuroasă şi produc fisuri. Totuşi, la fabricaţia acestor unsori, se întrebuinţează destul de mult colofoniu, deoarece el dă o anumită putere de adeziune şi chiar unele proprietăţi de conservare; de asemenea aceste adausuri imprimă curelei un oarecare luciu.

Prezenţa grăsimii în piele dă acesteia o mai mare rezistenţă la rupere. Amestecurile de uleiu de peşte, seu şi grăsimi de oaie dau cea mai mare rezistenţă la rupere. Pielea, pentru a rămâne elastică, are însă nevoie de o anumită cantitate de umiditate, de aceea este bine să i se adauge unsorii un purtător de un foarte mic grad de umiditate.

Cureaua trebue să fie unsă bine, însă nu prea mult. Inainte de a o unge, ea trebue spălată cu apă călduţă şi cu puţină sodă. Nu se unge cu unsoarea de curea decât partea dinăuntru; partea din afară se unge numai cu o unsoare de prezervare, uleiu de peşte sau seu.

La curelele textile, trebue ca unsoarea să împiedece întărirea firnisului cu care sunt unse. Cel mai bine se poate obţine

Scanned with OKEN Scanner

accasta cu uleiu de ricin, care se întrebuinţează fie singur, fie în amestec cu uleiu de peşte, cu cerezină sau parafină.

Curelele de cauciuc nu se ung, deoarece grăsimile sau unsorile le distrug.

Unsorile de adezivitate trebue să împiedece alunecarea curelei pe şaibă, de aceea se pun adausuri de colofoniu, grăsime de lână şi altele, însă, cum am mai spus, colofoniul trebue să fie în cantitate potrivită, pentru ca să nu facă fisuri în curea. In orice caz trebue evitat de a pune colofoniul în praf, pe partea interioară a curelei, în felul cum se mai face încă, în mod greşit, şi astăzi. Acest mod de întrebuinţare distruge cureaua.

Unsori fricţionale se mai pot fabrica întrebuinţând un săpun de plumb, împreună cu parafină sau cerezină, săpunul de plumb având bune calităţi de aderenţă.

Unsorile de adeziune se fabrică în diferite colori. Pentru colorare se întrebuinţează colori solubile în uleiu şi de asemenea pigmenţi.

Fabricaţia acestor unsori este destul de simplă, ca şi aceea a unsorilor de conservare a curelei. Grăsimile se topesc împreună în cazane încălzite cu aburi sau cu foc direct; la acestea din urmă este bine să se plaseze intrarea căminului într'o altă încăpere. Forma dată acestor unsori este de obiceiu conică; ele se fac uneori de o consistenţă atât de tare, încât sunt aproape solide şi se împachetează numai în hârtie. Alteori însă se toarnă în cutii metalice, tot de formă conică.

Mai jos se dau câteva reţete pentru unsori de adeziune solide şi semisolide. Cele mai multe sunt galbene deschis până la cafeniu, după cum s'a întrebuinţat un colofoniu mai deschis sau mai închis şi o grăsime de lână mai deschisă sau mai închisă. Ceara de curele neagră se fabrică de cele mai multe ori din gudron de stearină, întărit cu var.

1. 45% colofoniu
   10% uleiu de bumbac oxidat
   15% parafină
   10% uleiu de peşte
   20% uleiu mineral 0,905

2. 50% colofoniu
    7% parafină
   23% grăsime de lână neutră
   20% degras

3. 50 părţi colofoniu
   18 „ parafină
    4 „ uleiu de peşte
    4 „ uleiu de rapiţă oxidat
   12 „ uleiu mineral

Scanned with OKEN Scanner

4. 100 părți colofoniu
30 „ uleiu mineral 0,905
125 „ grăsime de lână
35 „ leșie de sodă 40°Bé

Leșia de sodă se încorporează la 85···90°, iar grăsimea se descarcă imediat după aceasta în forme și se învelește fiecare bucățică în hârtie.

5. 20 părți colofoniu
12,5 „ seu
6 „ cerezină naturală

6. 30 părți colofoniu
30 „ grăsime de lână, neutră
30 „ uleiu de ricin

7. 80 părți grăsime de lână, neutră
20 „ ceară de albine

8. 75 părți grăsime de lână, neutră
10 „ cerezină naturală

9. 40 părți colofoniu
20 „ uleiu mineral 0,905
20 „ grăsime de lână, neutră
20 „ seu

10. 20% săpun de plumb al acizilor naftenici
30% cerezină
15% parafină
25% uleiu mineral
10% uleiu vegetal (eventual uleiu de ricin polimerizat).

IV. ULEIURI ȘI UNSORI DE DISPERSIUNE

a) *Uleiuri de găurit și de răcit*

Uleiurile de găurit și de răcit, așa numitele uleiuri solubile în apă, sunt acele produse care emulsionează cu apă sau care se disolvă în apă dând o soluție limpede. Ele se întrebuințează în metalurgie la răcirea instrumentelor, la găuritul, frezatul, șlefuitul, tăiatul metalelor. Ele se lasă să curgă direct pe metal. Apa singură ar fi, prin proprietatea ei de a conduce căldura, un excelent mijloc de răcire; însă uleiurile minerale sau uleiurile mixte, udă mai bine metalul și au în același timp un efect de ungere și eventual de împiedecare a formării ruginii.

In practică se întrebuințează fie uleiuri minerale curate, de viscozitate cca 3···5° Engler/50°C, fie amestecuri ale acestora cu uleiu de rapiță, uleiu de ricin, uleiu de oase, seu, untură de pește. dar mai ales emulsiile de uleiuri de găurit și de grăsimi de găurit, care au proprietatea și de a răci bine și de a unge. Efectul lor de răcire este ajutat de proprietatea lor de a uda mai bine suprafața metalelor decât apa, deoarece emulsiile au o tensiune superficială mai mică. Uleiurile care se disolvă în apă, dând o soluție limpede, sunt amestecuri de săpunuri moi cu diverse uleiuri. Claritatea cu care aceste amestecuri de uleiu și

Scanned with OKEN Scanner

săpun se dizolvă în apă dovedește rezistența lor, adică echilibrul perfect al substanțelor care se află în prezență.

Unui uleiu de găurit i se cere ca, atunci când intră în emulsie cu apă, să anihileze diferențele de frecare ce intervin la găurit și la frezat, cauzând poticniri și opriri. Cauza acestora este neomogeneitatea metalului turnat, greșelile muncitorilor, etc. care pot duce până la spargerea metalului. Deoarece în locul lucrului se desvoltă o cantitate foarte mare de căldură, li se mai cere să conducă de pe locul lucrului căldura ce se desvoltă. Insă deoarece conducerea căldurii depinde de atingerea intimă între metal și apă, trebue ca emulsia să aibă și o cât de mare putere de udare pe lângă un efect de ungere. In concluzie, unui uleiu de găurit i se cere să dea cu apa o emulsie bună, durabilă, cu efecte bune de ungere, de udare și de răcire. Trebue să nu conțină acizi liberi, să nu depună și atunci când se usucă pe metal să lase un film subțire care apără de rugină.

Acolo unde efectul de ungere este mai important, se întrebuințează uleiuri neemulsionabile cu apă și care sunt îngrășate cu grăsimi sau activate în alt fel. Acolo unde efectul de răcire este mai important se întrebuințează uleiurile emulsionabile cu apă.

Este destul de greu să se facă o schemă de întrebuințare a uleiurilor emulsionabile și a celor neemulsionabile. Vom căuta totuși să dăm o vedere generală asupra rezultatelor obținute din practică.

La o vitesă mică de tăiere nu trebue nicio răcire și ungere specială, ci se întrebuințează uleiuri minerale, de obiceiu un uleiu agricol.

Pentru vitese mici, însă o tăiere grea, se întrebuințează uleiuri îngrășate cu grăsimi sau activate, dar tot cu o viscozitate mică. La vitese mari de tăiere se întrebuințează emulsiile cu apă. La vitese foarte mari și lucru mecanic greu se iau emulsii concentrate și uleiuri sulfurate sau uleiuri minerale ușoare mixte cu grăsimi. In această ultimă categorie intră toate lucrările grele la automate, strunguri, mașini de curățit, la tăierea fileturilor, a dinților de tot felul, la metalele ușoare ca: nichel, zinc, cositor și plumb.

La metale mai tari nu are mare influență puterea de ungere. Fonta nu are nevoie de a fi deservită decât cu emulsii. De asemenea la vitese mari, la metalele tari, se întrebuințează tot emulsii de uleiu de găurit, pe când la intrări adânci în metal, uleiuri minerale amestecate cu uleiuri vegetale, nemiscibile cu apa.

Scanned with OKEN Scanner

Toate aliajele care conţin cupru trebue să fie răcite cu substanţe absolut neutrale.

La şlefuirea tuturor metalelor se întrebuinţează emulsii cu mare capacitate de diluare (1:60 cu apă) care trebue să fie fabricate în mod special pentru a da la această diluţie încă o rezistenţă bună şi să apere de rugină. De asemenea aceste emulsii nu trebue să ungă cu săpun grăuntele şaibei de lustruit.

La prelucrarea aliajelor de magneziu nu trebue să se întrebuinţeze niciodată apă. Se întrebuinţează soluţii de fluorură de sodiu 4%, însă nu în combinaţii cu emulsii de uleiuri de găurit, deoarece acestea precipită imediat cu fluorura de sodiu.

Marmora, ardezia şi substanţele ceramice se prelucrează cu emulsii, însă substanţele de izolare, guma tare, răşinile sintetice şi celelalte substanţe asemănătoare se prelucrează uscat.

Pentru metale uşoare se recomandă a se întrebuinţa uleiuri de tăiat foarte subţiri (eventual chiar diluate cu petrol), deoarece praful de aluminiu rămâne în suspensie în uleiurile mai vâscoase şi împiedecă lucrul ulterior.

La întrebuinţare, s'a observat că adausul de acizi graşi sau de uleiuri suflate la uleiurile de tăiat n'au dat rezultate bune, deoarece primele implică coroziuni şi ultimele dau cu praful un fel de gudroane.

Uleiurile de găurit care se întrebuinţează astăzi se pot defini ca soluţii coloidale de săpunuri preparate în uleiuri şi care s'au solubilizat în uleiu în momentul formării; în cele mai multe cazuri este vorba de un săpun de acizi graşi cu sodiu sau potasiu, la care se pot adăuga săpunuri din acizi naftenici sau răşini. Aceste uleiuri de găurit se emulsionează cu orice cantitate de apă şi emulsiile astfel obţinute sunt albe. Ele trebue să fie stabile şi după un anumit timp, să nu separe la suprafaţă nici uleiu, nici un strat de aşa zis „caimac". Emulsiile de uleiuri de găurit care să apere de rugină trebue să fie neutrale sau foarte slab alcaline. De aceea în locul săpunurilor de sodiu şi de potasiu, s'au încercat de multe ori săpunuri de amoniu; însă aceste săpunuri sunt nestabile şi lasă pe suprafeţele metalice urme de acizi graşi care provoacă rugină.

De asemenea nu sunt prea recomandabile uleiurile de găurit care conţin alcool ca agent de legătură al soluţiilor, deoarece alcoolul se evaporă uşor, strică echilibrul coloidal şi este cauza pentru care uleiul de găurit produce neplăceri la emulsionare.

Scanned with OKEN Scanner

Se va evita de asemenea un exces de alcalii (pH peste 9), deoarece din practică s'a observat că duce la tocirea instrumentelor de tăiat.

Se recomandă a se emulsiona uleiurile de uns într'o apă foarte slab alcalină (1 g de sodă sau fostat trisodic la 1 l de apă), a se întrebuința cu apă de cca 20°C și în orice caz nu peste 50°C.

Săpunurile de rășini sunt destul de apreciate, deoarece emulsia pare să fie stabilă, însă în acest caz trebue întrebuințat amoniacul, deoarece săpunurile de sodiu și potasiu ale rășinilor se disolvă mai greu. Se presupune că aceste săpunuri cu rășini au și un efect protector contra ruginii, pe când alcoolul ar fi un agent de provocare a ruginii și prin faptul că prin oxidare dă acid acetic.

Dăm mai jos câteva rețete de uleiuri de găurit.

1. 5,6% colofoniu disolvat în 10% uleiu agricol, se amestecă cu 6,4% oleină disolvată la rece în 71,2% uleiu agricol. In amestecul turbure se adaugă o soluție de:
   2,1% leșie de sodă de 30°Bé în
   4,7% alcool
2. 100 kg uleiu mineral 0,880/885
   50 kg colofoniu
   50 kg uleiu de ricin sulfonat
   15 kg apă
   15 kg oleină
   10 kg leșie de sodă caustică de 38°Bé
3. 30 kg uleiu de ricin sulfonat
   30 kg uleiu de colofoniu brut
   100 kg uleiu mineral 0,885
   10 kg colofoniu închis
   30 kg oleină
   leșie de sodă caustică de 30°Bé, după nevoie
4. 300 kg uleiu de colofoniu
   120 kg carbonat de potasiu
   26,3 kg alcool de 90°
5. 92% uleiu de ricin sulfonat neutralizat (uleiu roșu turcesc)
   3% uleiu de ricin dela întâia presă
   5% apă
6. 4 kg colofoniu
   5 kg oleină
   3,5 kg leșie de potasă caustică 50°Bé
   1 kg glicerină
   87,5 kg uleiu agricol 0,880/885
7. 40 kg colesterină
   45 kg uleiu agricol 0,885
   5 kg uleiu de ricin sulfonat
   2,5 kg colofoniu american G
   2...5 kg $^2/_3$ leșie de sodă caustică 24°Bé
   $^1/_3$ soluție de amoniac

Scanned with OKEN Scanner

8. 25 % uleiu roşu turcesc
58,5 % uleiu agricol 0,900···0,907
14 % oleină
2,5 % leşie de sodă caustică de 30°Bé

In cazul când se întrebuinţează alcool sau alte substanţe uşor inflamabile, se face mai întâi amestecul de substanţe grele şi saponificarea la cald, iar alcoolul se adaugă după răcire. Unele din aceste uleiuri sunt mai groase şi mai închise, altele ajung la o coloare foarte deschisă şi la o consistenţă absolut lichidă.

Uleiul de ricin sulfonat neutralizat nu se amestecă bine cu uleiuri minerale.

Pe lângă uleiurile de găurit şi de răcit se întrebuinţează în multe cazuri şi unsorile de găurit sau cremele de găurit. Acestea sunt nişte produse pastoase, albe, compacte, care conţin apă şi mai suportă în plus mari cantităţi de apă. De exemplu 9% oleină se disolvă în 62,5% uleiu mineral, se încălzeşte la 50°C şi se saponifică cu o soluţie de 2,5% carbonat de potasiu în 15% apă; se amestecă încă 3,5% soluţie de potasă caustică de 25% până ce masa începe să se îngroaşe. Se neutralizează şi se egalizează după aceea prin adăugare de 5% uleiu roşu turcesc sau un alt uleiu sulfonat.

O altă reţetă este 12% oleină amestecată cu 19% apă şi saponificată cu 2,4% potasă caustică, disolvată în 6,6% apă; saponificarea se face aproape imediat la 50°C. După aceasta se adaugă puţin câte puţin, amestecând continuu, 40% uleiu agricol; la urmă se mai adaugă 5% apă şi 15 % uleiu mineral vâscos.

La întrebuinţarea acestor emulsii sau creme la locul necesar, se recomandă adăugarea de apă moale (apă de condensare). Se poate lua de asemenea apă cu oarecare grad de tărie la care se adaugă sodă în cristale.

Ape prea tari nu pot fi întrebuinţate căci adăugarea unei cantităţi prea mari de sodă ar duce la stricarea emulsiei. Se mai atrage atenţia că la uleiurile de găurit trebue să se adauge uleiul în apă şi nu invers şi că emulsionarea nu trebue să se facă cu apă fierbinte sau cu aburi. La unsorile de găurit se dă modul de întrebuinţare la fiecare unsoare şi de asemenea diluţia pe care ea o permite. In toate cazurile, emulsiile gata de întrebuinţat sunt de tipul uleiu în apă, adică picăturile de uleiu mineral sunt faza dispersă înconjurată de săpun sau emulgator ca mijloc de dispersie în apă.

Pentru procesul de lucru se recomandă următoarele concentraţii ale emulsiei: 10···30% pentru lucrări grele la automate, la maşini de tăiat fileturi şi la maşini de frezat; 8···10% pentru lucrări mai uşoare la automate, semiautomate, maşini de frezat

Scanned with OKEN Scanner

și la ascuțitul pilelor; 5···10% la găurit, la strunjit, la tăiatul cu ferestrăul rece ca și pentru pompele hidraulice; 2···3% pentru șlefuit. Cu cât procentul de grăsime al unui uleiu de găurit sau al unei unsori de găurit este mai mare, cu atât ungerea este mai bună și se vor obține suprafețe mai netede.

Se cere ca uleiurile de răcire miscibile cu apă pentru prelucrarea suprafețelor metalice să aibă un procent de grăsime totală (uleiu mineral + grăsime sau uleiu vegetal) de circa 80% afară de cazul când uleiul roșu turcesc are un procent de grăsime mai mic. Pentru stabilitatea emulsiei se cere ca o dispersiune în apă de 10 : 90 să fie stabilă după 24 de ore, la temperatura camerii și să nu separe un strat de uleiu limpede. In practică, condițiile sunt de obiceiu și mai riguroase, adică după acest timp de 24 ore nu trebue să separe nici măcar un ușor caimac. O altă condiție importantă pentru aceste emulsii este caracterul slab alcalin, datorită căruia se obțin condițiuni optime contra formării ruginii. Valoarea pH-ului se controlează cu ajutorul unui colorimetru.

Valoarea pH-ului este logaritmul negativ al concentrării ionilor de hidrogen; punctul de neutralitate absolută se află la pH = 7, soluțiile acide se află în regiunea pH 1···7, cele alcaline în regiunea 7···14. Dispersiunile adecvate pentru prelucrarea metalelor feroase și a oțelului în special, vor avea un pH între 7,4 și 8,8. Acelea pentru metale ușoare și aliaje de cupru vor fi în apropierea imediată a punctului de neutralitate, însă în niciun caz nu vor trece în regiunea acidă. Foarte sensibilă la cea mai mică urmă de aciditate este și fonta. De aceea uleiurile de găurit pentru fontă trebue lucrate cu multă îngrijire.

Analiza. După cum am mai spus, conținutul de alcool în uleiurile de găurit nu este de dorit, deoarece evaporarea ușoară a alcoolului poate influența puterea de emulsionare a produsului. Conținutul de alcool peste 3% se poate determina prin simplă încălzire a uleiului de găurit și prin miros sau printr'o reacție specifică alcoolilor, aldehidelor și cetonilor.

De asemenea săpunurile de amoniu nu sunt prea indicate pentru uleiurile sau unsorile de găurit. Se pot recunoaște după miros la încălzirea cu sodă caustică.

In sfârșit, îl mai poate interesa pe tehnician și conținutul de rășini în uleiurile de găurit; pentru a-l determina, se descompune o emulsie de 10 g de uleiu de găurit sau de unsoare, în 90 cm^3 de apă cu acid clorhidric. Se separă stratul de uleiu, se spală acest strat de mai multe ori cu apă și se încălzește cu de 5···10 ori cantitatea sa de alcool de 70%, cu refrigerent ascen-

Scanned with OKEN Scanner

dent. Alcoolul se distilă sau se evaporă și prezența acizilor rășinoși se poate determina prin coloarea violetă care se obține când se tratează o bucățică din acest reziduu cu anhidridă acetică și o picătură de acid sulfuric.

Recuperarea resturilor de uleiu de găurit s'a considerat până acum ca răpind mult timp și nefiind prea economică; totuși în întreprinderi mari s'ar putea sfătui să se trateze piesele metalice feroase (în special căzăturile) cu o soluție de sodă de 5%, care prezervă de rugină, apoi să se trateze cu acid leșia obținută prin fierberea acestor piese, până când se separă uleiul și se poate recupera. Instrumentele sau piesele din metale ușoare sau metale albe, care n'ar suporta o spălare cu leșie, se pot spăla cu solvenți (benzină, benzen, petrol).

b) *Uleiurile de tăiat*

Uleiurile de tăiat care nu sunt solubile în apă se împart în uleiuri minerale rafinate simple și uleiuri minerale activate. Pentru toate materialele de preț și pentru toate lucrările grele se întrebuințează uleiuri minerale cu un adaus mai mic sau mai mare de uleiu gras sau grăsime, sau chiar uleiuri sulfurate sau activitate cu alte produse; aceste adausuri care măresc onctuozitatea uleiurilor minerale au drept rezultat o durabilitate mai mare a instrumentelor, o tăiere mai rapidă și suprafețe mult mai frumos lucrate. Totuși, la aliaje de cupru trebue renunțat la uleiuri de tăiat activate. Aci se vor întrebuința fie uleiuri minerale simple, fie uleiuri minerale grafitate; uleiurile sunt de calitatea uleiurilor agricole grele.

c) *Uleiuri și unsori de tras sârme*

La tragerea sârmelor prin metoda umedă se întrebuințează uleiuri sau unsori de găurit sub formă emulsionată, uleiuri minerale rafinate cu adausuri sau uleiuri activate; pentru tragerea sârmelor pe cale uscată se întrebuințează săpun de uleiu de măsline uscat și grafit.

La tragerea prin metoda umedă, sârma, înainte de a intra în mașina de tras, trece printr'o baie în care se află emulsia sau uleiul de tras, sau printr'o cameră în care uleiul curge în picături peste sârmă. La tragerea sârmelor mai simple, se iau emulsii de uleiuri de găurit, câte odată în combinații cu dispersiuni în apă de grafit coloidal. La lucrări mai grele se întrebuințează uleiurile miscibile cu apă însă îngroșate, grafitate sau sulfurate. Pentru sârme foarte fine care după depănare nu

trebue să se lipească pe haspelmașină, se aleg uleiuri agricole grafitate și pentru sârmele subțiri ca un fir de păr, așa cum sunt întrebuințate în lămpile cu filamenți de metal, se întrebuințează dispersiuni apoase de grafit coloidal. La tragerea uscată a sârmei de oțel, acesta se cufundă, după curățirea cu acid, într'un lapte de var. Sârma care a fost în var nu se mai poate unge decât cu săpun uscat (săpun cu miez). Acolo unde instrumentele de tras sunt din diamant sau din materiale sintetice, se poate întrebuința cu destul succes, ca singur mijloc de ungere, un acid sulfuric de 10%.

Unsoare pentru trasul sârmelor. Această unsoare poate fi de două tipuri, pentru trasul uscat sau trasul umed al sârmelor de cupru, fier și oțel. Unsorile trebue să aibă un punct de picurare peste 70°C, cenușa sub 5% și apa sub 2%. Unsorile de tras pentru trasul umed trebue să se disolve ușor într'o apă puțin acidulată cu acid sulfuric și să lase pe sârmă un film ușor.

1. *Unsoare pentru trasul uscat*

90 % uleiu de mașini distilat, visc. 2,5°E la 50°C
8,5% acizi grași din uleiu de soia
1,5% hidroxid de calciu
Punct de picurare 72°C.

2. *Unsoare de tras pe cale umedă*

83,5% uleiu amestec distilat, visc. 3···4°E/50°C
6 % acizi grași din uleiu de soia
0,5% hidroxid de sodiu solid disolvat într'o cantitate dublă de apă
10 % săpun de acizi naftenici

d) *Unsori pentru tragerea tablelor*

Pentru ungerea la rece avem condițiile ungerii limită. Proprietățile principale care se cer unei asemenea unsori sunt: stabilitatea filmului, capacitatea de alunecare, onctuozitatea, adeziunea, putința de a-l înlătura ușor, apărarea de coroziune, stabilitatea la căldură și la durată și economia. Cea mai importantă din aceste condițiuni este stabilitatea filmului, care se obține prin întrebuințarea seului, a grăsimii din lână, a uleiului de ricin. Insă seul devine repede rânced, grăsimea din lână are un miros respingător; de aceea este mai avantajos de a întrebuința aceste grăsimi sub forma de săpunuri amestecate cu uleiu, ceea ce face ca după întrebuințare să se poată și îndepărta mai ușor. S'a constatat că uleiurile sulfurate sau clorurate dau cea mai mare stabilitate a filmului. Se mai întrebuințează și unsori care conțin

Scanned with OKEN Scanner

umplutură foarte fin dispersată: cretă, talc sau asbest, care trebue să împiedece ca sub presiune mare filmul să se rupă. Aceste adausuri se întrebuinţează de asemenea pentru ca în cazul ruperii filmului, suprafeţele metalice să nu vină în contact direct. Pentru aceasta este de recomandat a se întrebuinţa mai ales grafit coloidal.

Calităţile de alunecare sunt indicate pentru a micşora frecarea. Totuşi câteodată nu sunt absolut necesare şi sunt chiar nedorite. Uneori, la tragerea tablelor este de dorit ca să nu treacă mult material odată între matriţă şi căldare şi aceasta se poate obţine fie printr'o reţinere a materialului prin presiune asupra căldării, fie prin desvoltarea unei suprafeţe profilate între căldare şi matriţă.

Deci, unsoarea de tras nu trebue să se împotrivească acestei condiţiuni. De aceea, în cele mai multe cazuri, se întrebuinţează un uleiu de uns obişnuit, cu proprietăţi de alunecare limitate, iar altă dată se trage chiar fără ungere şi doar un film slab de uleiu se întrebuinţează contra formării ruginii. Pe de altă parte, un bun mijloc de ungere este cerut în toate părţile unde tabla trebue să alunece peste suprafeţele instrumentelor de tras. In aceste cazuri, adausul de grafit coloidal este foarte important.

Adeziunea, sau proprietatea de a uda suprafeţele, se cere foarte mult la uleiurile de tras. De asemenea putinţa de a se înlătura stratul de unsoare este iar foarte importantă. Dacă s'au întrebuinţat emulsii ca unsori de tras, este suficient, de cele mai multe ori, a spăla cu leşie de sodă pentru a-i înlătura. Uleiurile simple se înlătură cu tricloretilen. Când se presupune că tablele vor fi sudate electric nu trebue să se întrebuinţeze unsori care conţin umplutură solidă.

Pericolul de coroziune prin acizi liberi nu este prea mare, afară de cazul când există contact şi cu apa. Pericolul formării ruginii nu este de asemenea prea mare aici, deoarece apa se evaporă repede şi rămâne un strat de uleiu protector. Totuşi, la unele din mijloacele moderne de ungere, acela cu unsori de presiune, la uleiuri sulfurate şi colorate, există această tendinţă de coroziune şi pe cât posibil întrebuinţarea acestor materiale trebue evitată.

La tragerea tablelor la cald, se dă o deosebită importanţă rezistenţei la căldură a materialului de uns. In cazul când se întrebuinţează emulsii sau grăsimi emulsionabile cu apă se pune mare preţ pe stabilitatea lor; adausuri protectoare pentru emulsii sunt acidul benzoic sau cresolul. Compoziţia unei grăsimi de

Scanned with OKEN Scanner

tras pentru table de oţel este un amestec în părţi egale de uleiu gras şi cretă cu apă. Se mai pot adăuga uleiu mineral şi grafit coloidal, câteodată uleiu de ricin şi seu. Grăsimile moderne, unsorile de presiune, nu au intrat încă adânc în practica acestei industrii.

e) *Uleiuri contra coroziunii*

In ultimul timp se recomandă întrebuinţarea unor astfel de uleiuri, care suportă adausuri de uleiu mineral sau alte mijloace de diluare fără a se deranja puterea de emulsie cu apa. Principiul acţiunii lor este că umezeala absorbită la suprafaţa metalului se emulsionează în aceste unsori şi nu mai poate activa ca agent de rugină. Astfel de emulsii se întrebuinţează prin spoire, imersiune, sau stropire, şi servesc pe de o parte la conservarea instrumentelor din oţel, metale uşoare şi grele, la apărarea de rugină a tablelor şi a fâşiilor şi de asemenea la apărarea contra ruginii a arborilor de maşini în stare de repaus, la conservarea părţilor interioare ale turbinelor de aburi sau ale cilindrilor de aburi ale sistemelor hidraulice şi ale instalaţiilor de răcire, la motoarele vehiculelor.

V. UNSORI DE INGROŞARE SAU DE ETANŞARE

Aceste unsori se prepară şi se întrebuinţează în cantităţi mai mici ca celelalte. Ele sunt totuşi importante; la pres-etupă, la anumiţi robineţi, la îmbinări, aceste unsori servesc la crearea unui sistem etanş.

Asemenea unsori sunt de obiceiu foarte compacte, unele din ele conţin ca adausuri asbest în fibre, uneori chiar fibre animale.

Unsorile se întrebuinţează şi pentru ungerea bucşelor avariate şi prin aceasta le fac capabile de a mai lucra un timp.

Iată câteva exemple de unsori de etanşare:

a) *Unsoarea contra avariilor a lui Zuevski*

Este o unsoare sodică conţinând cca 40% săpun din naftenat de sodiu şi 5,5% grafit fin dispersat. Componentul uleios al acestei unsori este păcura uleioasă. Ea este destinată pentru întrebuinţare la bucşele care se încălzesc.

Adăugarea ei la bucşă contribue la o şlefuire rapidă a pieselor avariate (zgârieturi sau rizuri formate în urma intrării nisipului sau a altor abrazive).

Având calităţi unguente mai bune decât păcura obişnuită întrebuinţată pentru ungerea bucşelor, această unsoare contribue în acelaşi timp la menţinerea unui anumit strat de unsoare în acele locuri, unde peste cuplul de frecare, datorită stării anormale a bucşelor, ia naştere o încărcare extraordinară.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită acestei proprietăți, ea contribue la o îmbunătățire a regimului de ungere într'o bucșă avariată.

Cu toate rezultatele pozitive obținute prin întrebuințarea acestei unsori la calea ferată, ea nu și-a găsit încă întrebuințare, nici în industrie, nici la mijloacele de transport, cu toate că folosirea ei și în aceste domenii ar putea da rezultate bune.

b) *Unsorile Benzo-L și Benzo-Z*

Ele se întrebuințează pentru ungerea robinetelor de benzină și a legăturilor filetate la conductele de benzină și uleiu.

Unsoarea Benzo-L se întrebuințează vara, iar Benzo-Z iarna.

Unsorile Benzo-L și Benzo-Z sunt insolubile în benzină și uleiuri minerale, la temperaturile la care ele sunt destinate să lucreze. Se prepară prin îngroșarea uleiului de ricin oxidat cu săpunuri de zinc, plumb și calciu.

In ultimul timp, în loc de Benzo-L și Benzo-Z se întrebuințează unsoarea universală Benzo O, insolubilă în benzină, care se prepară prin îngroșarea uleiului de ricin oxidat cu ricinoleat de zinc și prin adăugare de 15% grafit.

Această unsoare poate lucra până la —40°C, dacă se diluează cu alcool rectificat.

c) *Unsori speciale pentru robinete*

1. Unsoare pentru temperaturi până la 165°C, pentru produse alcaline și caustice, punct de picurare cca 150°C, insolubilă în apă.

63 % petrolatum brut
13 % stearină
1 % oxid de calciu
1,5% hidroxid de sodiu
3 % sulfat de aluminiu
2 % clorură de magneziu
2 % grafit
7,9% fulgi de asbest
6 % praf de sticlă
0,6% apă

2. Unsoare pentru temperaturi înalte pentru aburi, uleiu cald, gaze, însă nu pentru alcalii sau acizi.

Punct de picurare 150°C
Insolubil în apă:
54,4% petrolatum brut
5 % stearină
5 % seu
5 % Lardoil
2 % oxid de calciu
1,5% hidroxid de sodiu
3,5% sulfat de aluminiu
2 % clorură de magneziu
5 % praf de sticlă
4 % fibre de asbest
4 % păr animal
3 % grafit
0,6% apă

Scanned with OKEN Scanner

3. Unsori rezistente la benzină, uleiu, gaz de luminat și soluții organice sub temperatura de 180°C. Punct de picurare 180°C.

70 % seu
8 % parafină
11 % sodă caustică
2 % potasă caustică
2 % sulfat de aluminiu
3 % oxid de calciu
3 % clorură de magneziu
1 % apă

4. Unsoare pentru gaze umede, uleiu, emulsii cu apă până la 120°C. Punct de picurare 120°, insolubil în apă.

25 % seu
25 % stearină
35 % uleiu de mașină rafinat, visc. 6°E/50°C
6 % oxid de calciu
1,5% sulfat de aluminiu
1,5% clorură de magneziu
5 % hidroxid de sodiu
1 % apă

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VIII

PROPRIETĂȚILE UNSORILOR CONSISTENTE

A. UNSORILE ANTIFRICȚIONALE

Pentru unsorile antifricţionale sunt importante proprietăţile lor mecanice şi de suprafaţă. Coeficienţii de temperatură determină limitele de întrebuinţare ale acestor unsori. Calitatea lor în lucru se determină prin stabilitatea lor fizică şi chimică şi inerţia lor faţă de metalele cu care vin în contact. Aceste unsori nu trebue să conţină impurităţi mecanice dăunătoare.

Proprietăţile mecanice ale uleiurilor minerale derivă din cele ale lichidelor normale ale lui Newton; ele se exprimă prin frecarea lor interioară. Coeficientul de frecare interioară (viscozitate) şi curba de temperatură a acestei frecări sunt constantele principale care definesc uleiurile de uns.

Proprietăţile mecanice ale coloizilor plastici nu se limitează la frecarea lor interioară. Ca toate substanţele plastice, ele au o rezistenţă la deplasare. De aceea, proprietăţile lor mecanice se caracterizează prin cel puţin două constante: efortul maximal la deplasare şi frecarea lor interioară.

Ca la toate sistemele coloidale, frecarea interioară la rândul ei nu este o constantă fizică invariabilă, ci variază cu vitesa. Majoritatea coloizilor liofili mai au şi proprietăţi elastice.

Unsorile consistente mai au proprietatea de tixotropie proprie coloizilor liofili, adică ele au proprietatea ca, după o acţiune mecanică, valoarea constantelor mecanice (efortul maximal la deplasare şi coeficientul frecării interioare) să scadă şi apoi să revină încet după o stare de repaos (reconstituire tixotropică).

Până astăzi nu există încă metode definitive şi reglementate de caietele de sarcini care să ne dea posibilitatea de a determina proprietăţile mecanice ale unsorilor consistente, amintite mai sus. Nu se dispune încă decât de metode de determinare a gradului de consistenţă sau de moliciune a unei unsori, independent de proprietăţile fizice care le-au condiţionat.

Scanned with OKEN Scanner

a) Consistența și Penetrația

Cu ajutorul unor aparate speciale se poate determina efortul necesar ca într'un interval de timp anumit, un plonjor de o formă standard să pătrundă pe o anumită distanță în interiorul unsorii. Pe acest principiu este construit consistometrul lui Abraham.

Cu ajutorul altor aparate se poate determina adâncimea de pătrundere a unui plonjor într'un interval de timp determinat sub un efort constant. Astăzi această determinare se face cu ajutorul penetrometrului după Kissling și Richardson.

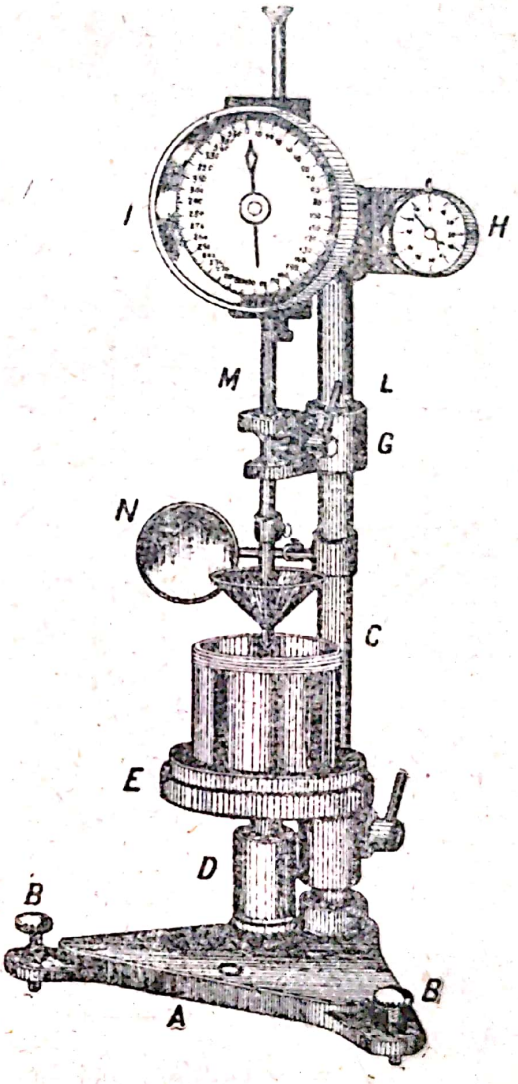


Fig. 54.

Coeficientul de penetrație este o unitate inversă coeficientului de consistență. Cu cât coeficientul de penetrație este mai mare, cu atât unsoarea este mai moale. Penetrația este una din constantele unsorii consistente, totuși nu corespunde unui raport constant cu proprietățile ei mecanice. Unsori cu valori diferite ale proprietăților mecanice pot avea aceeași penetrație. Aceasta formează neajunsul principal al acestei constante care ar trebui considerată ca o caracteristică mecanică a unsorilor.

Aparatul pentru determinarea penetrației se compune din următoarele piese (fig. 54): un suport A, reglabil pentru a lua o poziție perfect orizontală prin 3 picioruțe cu șurub B și care susține un suport fix C și o tijă reglabilă D purtând o mică platformă E pe care se va pune proba de analizat.

Suportul C poartă două brățări care se pot ajusta mai sus sau mai jos, după necesitate, prin manipularea a două șuruburi. Una din brățări poartă pe partea laterală un ceas H care marchează jumătatea de secundă, iar în partea din față un cadran

Scanned with OKEN Scanner

circular I împărțit în 360°. Fiecare grad reprezintă 1/10 mm penetrație. Pe acest cadran se poate mișca un ac care este în legătură cu o tijă mobilă.

Brățara G poartă un sistem de declanșare L prin care trece tija M purtând la capătul ei de jos dispozitivul N la care se fixează conusul de penetrație. Aparatul mai mare are și o oglindă reglabilă în așa fel ca să dea o pată de lumină pe suprafața substanței de analizat.

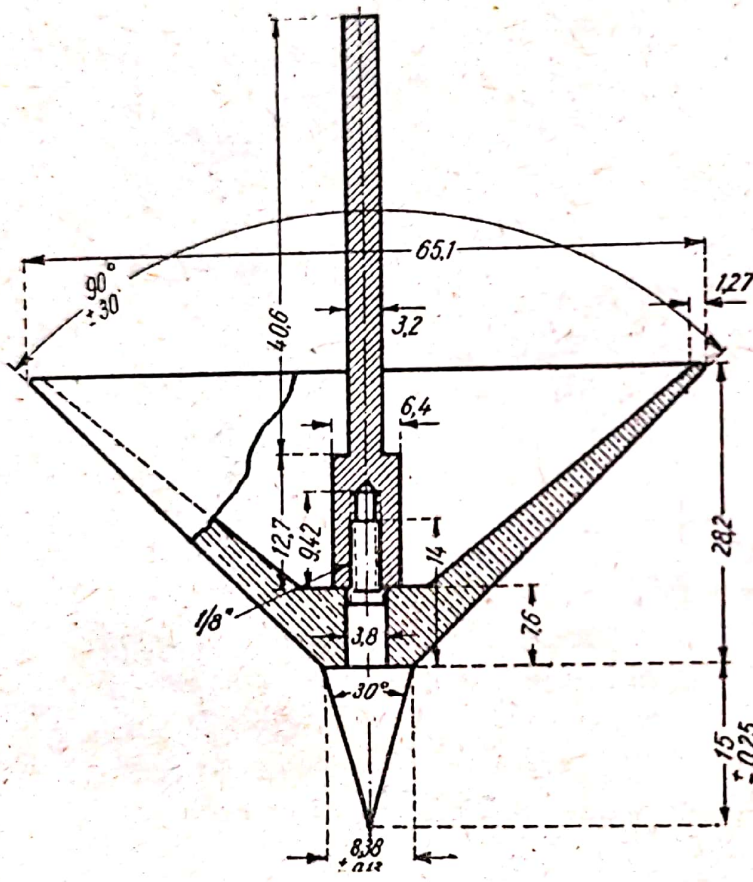


Fig. 55/a.

Conusul de penetrație (fig. 55 a) trebue să fie construit din oțel sau alamă cu vârful din oțel călit. Suprafețele exterioare ale conusului și vârful trebue să fie foarte bine polizate. Tija M plus dispozitivul de fixare N și conusul trebue să cântărească împreună 150 g. Aceasta este greutatea care acționează asupra unsorii în momentul declanșării. In caz că aceste trei elemente nu ajung la 150 g se adaugă în conus greutăți până la completarea exactă a greutății.

Unsorile de analizat trebue să fie aduse în aceeași stare pentru a putea fi comparate. O unsoare supusă unui efort mecanic are altă consistență decât una scoasă proaspăt din ambalaj. Temperatura la care se află proba are de asemenea o mare influență asupra consistenței. De aceea pentru a putea avea date comparative asupra diferitelor unsori, înainte de a se efectua penetrația, se aduce unsoarea de analizat la temperatura constantă și se malaxează într'un mic malaxor (fig. 55-b) prin 60 de ridicări ale amestecătorului.

Scanned with OKEN Scanner

Brichetele de unsoare şi petrolatul nu se malaxează înainte de a se face proba.

Penetraţia se face în modul următor: cutia malaxorului Richardson se umple cu unsoarea de analizat în aşa fel ca să nu se înglobeze bule de aer. Apoi se înşurubează capacul cu malaxorul ridicat şi se ung cu o unsoare hidrofugă toate interstiţiile pe unde apa ar putea intra în cutie. După aceasta se cufundă cutia complet într'o baie de apă care se menţine la o temperatură constantă, de obiceiu 25°, timp de 1 oră până la 1½ oră, pentru ca unsoarea să ia această temperatură în toată masa. Apoi se scoate cutia din apă, se şterge bine şi se malaxează cu 60 de ridicări de amestecător. Se scoate capacul, se netezeşte suprafaţa unsorii cu un cuţit, se mai ajustează odată temperatura şi se procedează la determinarea penetraţiei. Pentru aceasta se aşază cutia cu unsoare pe platforma E a penetrometrului, iar vârful se potriveşte astfel pe suprafaţa unsorii ca să fie cât se poate de aproape de ea fără însă să o pătrundă. Se reglează tijele astfel încât ele să fie în prelungire, iar acul de pe cadran se aduce la 0°.

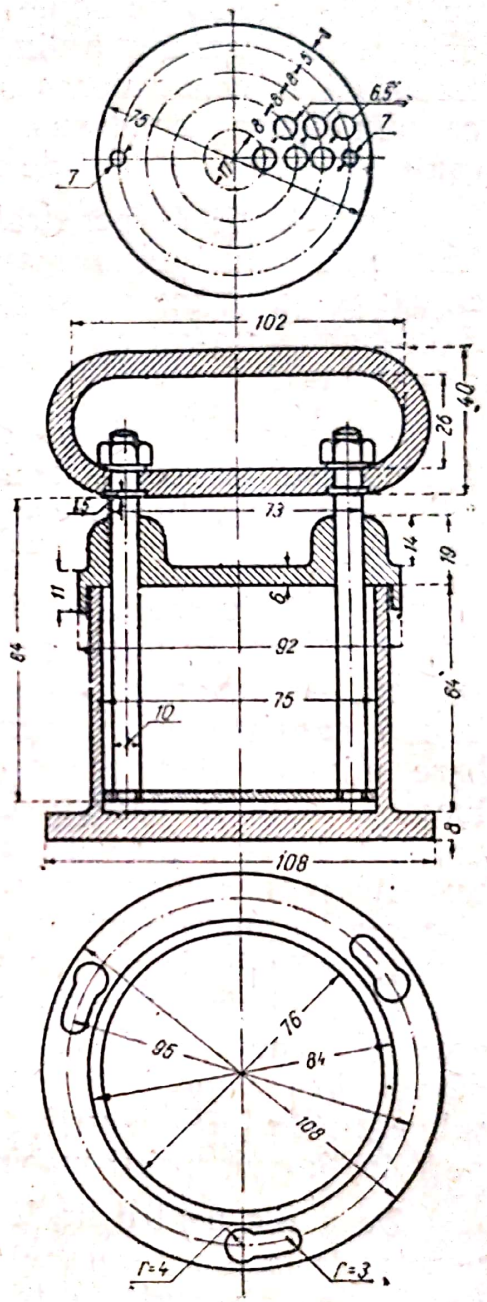


Fig. 55/b

Atunci se apasă pe dispozitivul de declanşare L, iar conusul pătrunde în unsoare. El este lăsat să acţioneze 5 minute. După aceasta se reajustează tija K în continuarea tijei M şi se citeşte penetraţia pe cadran. Se fac 5···10 determinări şi se ia media. Trebue avut grijă ca temperatura să rămână constantă

cu o variaţie de jumătate de grad. Trebue ca fiecare înţepătură să fie depărtată de cea precedentă cu atât cât a pătruns conusul. Este bine să nu se netezească locurile pătrunse căci aceasta ar putea să schimbe puţin penetraţia. Pentru penetraţii mari va trebui să se construiască o cutie de dimensiuni mai mari decât cea din figura de mai sus. Pentru aceste încercări sunt necesare cantităţi destul de mari de unsoare.

Coeficienţii de penetraţie se schimbă la diferitele unsori în funcţie de influenţele mecanice. La multe unsori penetraţia creşte cu cât acţiunea mecanică de malaxare este de durată mai lungă. Există chiar unsori relativ tari care prin malaxare prelungită îşi pierd din consistenţă încât încep să curgă ca o unsoare lichidă.

Pentru o determinare exactă a penetraţiei trebue să se menţină conusul la aceeaşi temperatură ca unsoarea, pentru a nu se schimba temperatura acesteia în timpul cât conusul pătrunde în unsoare.

De obiceiu coeficientul de penetraţie se determină la temperatura de 25°. In unele cazuri este important a se cunoaşte consistenţa unsorilor nu numai la 25°, dar şi la 75°, temperatură la care consistenţa ar trebui să fie neschimbată sau cu o schimbare minimă, deoarece este temperatura aproximativă la care lucrează axul în paliere. Unsoarea care va avea o consistenţă potrivită la 25°, dar care la 75° îşi măreşte simţitor consistenţa nu este potrivită pentru a unge paliere, deoarece înmuindu-se simţitor ea se va consuma prea repede. De asemenea unsoarea care îşi schimbă brusc penetraţia la o variaţie de temperatură, nu este bună pentru ungerea bilelor şi rolelor la rulmenţii care lucrează la temperaturi înalte şi cu opriri dese. O asemenea unsoare devenind prea moale în timpul lucrului, va fi aruncată afară din rulment prin forţa centrifugă, iar în cazul când se întăreşte prea mult în timpul opririi maşinii, va îngreuia momentul de pornire.

De aceea pentru unele unsori se obişnueşte a se determina penetraţia la două sau trei temperaturi diferite. Ca o regulă generală, cu cât curba este mai dreaptă cu atât unsoarea este mai bună.

După variaţiile curbei reprezentând penetraţia în funcţie de temperatură, se poate aprecia, într'o oarecare măsură, care ar fi limita superioară de temperatură de lucru a unsorii date, în condiţiuni de lucru concrete. In intervalul de temperatură în care se produce topirea unsorii, penetraţia creşte brusc şi chiar curba cea mai puţin accidentată de temperatură are o urcare bruscă. Punctul

Scanned with OKEN Scanner

de ruptură poate deci caracteriza temperatura la care viscozitatea unsorii semifluide scade brusc, ceea ce, în marea majoritate a cazurilor, limitează întrebuințarea unsorilor la acea temperatură sau la una mai ridicată. Totuşi o asemenea apreciere nu este totdeauna practic posibilă.

Unsorile moi, la această temperatură critică, capătă o penetraţie atât de mare încât ea nu poate fi determinată prin metodele standard, deoarece conul aparatului cade până la fundul amestecătorului. Insă în condiţii de lucru normale, o asemenea înmuiere nu este totdeauna critică. Pentru a determina penetraţia în acest caz nu se foloseşte un aparat mai adânc, deoarece s'ar risca ca unsoarea să umple conul pe deasupra.

In cazurile când la încălzire, în timpul determinării stabilităţii termice, apar numai urme de uleiu în timpul lucrului, la aceeaşi temperatură, se poate produce o descompunere completă. De aceea numai prin comparaţia curbei de temperatură şi de penetraţie, cu valoarea stabilităţii termice, se poate avea o apreciere justă a limitei superioare de temperatură de lucru a unsorii consistente.

Din motivele arătate mai sus, metoda Richardson adoptată de ASTM, nu dă totuşi rezultate suficient de satisfăcătoare. S'au propus multe variante pentru determinarea consistenţei, între care se citează:

a) Modificarea conusului într'un corp conic de aluminiu de lungime mai mare, cu diametrul mai mic ca cel al aparatului Richardson. Acest aparat s'ar utiliza bine şi pentru unsori moi. Valoarea este dată în mm de adâncime pătrunsă în timp de 5 secunde. Determinarea se face cu şi fără malaxare prealabilă.

b) In loc de conus, un piston cilindric pătrunde în unsoare. Pistonul este astfel construit ca să facă şi o mişcare de rotaţie care se citeşte pe un cadran ataşat la tija pistonului. Această mişcare dă viscozitatea în poise. Acest viscozimetru este prevăzut pentru uleiuri şi pentru unsori consistente şi are limite mari de determinare 60···260 000 poise.

c) De asemenea coeficientul de consistenţă se mai determină printr'un plonjor cilindric care se mişcă într'un tub umplut cu unsoare. La deplasarea cilindrului, aceasta este scoasă afară şi se ridică în jurul suprafeţii laterale. Condiţiile curentului plastic se apropie aci de cele care există în conductele de unsoare.

Cu toată insuficienţa metodelor obişnuite de măsurare a consistenţei, acestea sunt până astăzi singurele metode generale

Scanned with OKEN Scanner

destul de bine puse la punct, pentru a aprecia în mod apropiat proprietăţile mecanice ale unsorilor consistente.

b) Caracteristice reologice

In ultimii ani s'a studiat, mai ales în URSS, comportarea din punct de vedere reologic a unsorilor, adică comportarea sub acţiunea eforturilor la deplasare. Uleiurile de uns aparţin clasei celei mai simple din clasificarea reologă, iar unsorile consistente prin proprietăţile lor elastico-vâscoase aparţin clasei celei mai complicate.

1. *Efortul maxim la deplasare*

Valoarea efortului maxim la deplasare caracterizează rezistenţa opusă de unsoare în momentul începerii mişcării. Efortul maxim la deplasare se exprimă în dine/cm² de suprafaţă. Uneori în practică această valoare se dă în grame/cm².

In URSS, efortul maxim la deplasare (rezistenţa maximă la deplasare) se determină în aparate denumite plastometre de diferite construcţiuni. Majoritatea plastometrelor propuse pentru determinarea efortului maxim la deplasare sunt bazate pe principiul cilindrilor concentrici. Unul din cilindri este fix, iar celălalt se mişcă în jurul axei sale, între ele fiind introdusă unsoarea de cercetat. Pentru a evita alunecarea unsorii pe pereţii cilindrilor, suprafeţele lor interioare au muchii sau crestături orizontale sau verticale, în funcţie de direcţia de mişcare a cilindrilor. Inceputul deplasării fiind greu de stabilit, se fixează momentul care corespunde unui mic drum efectuat, fie el chiar minim. De aceea valorile experimentale ale efortului maxim la deplasare, obţinute cu diverşi plastometri, sunt oarecum influenţate de frecarea interioară a unsorii, chiar la vitesele cele mai mici, corespunzătoare începutului mişcării. La vitese mici, frecarea interioară a unsorilor capătă o valoare maximă. Astfel influenţa frecării interioare poate denatura în mare măsură valoarea reală a efortului maxim la deplasare.

O altă sursă de erori o formează frecarea proprie în diversele centre ale aparatului. De aceea cu cât vor fi mai puţine centre de frecare în aparat, cu atât rezultatele vor fi mai exacte.

Primul plastometru folosit pentru determinarea efortului maxim la deplasare a unsorilor consistente, a fost aparatul construit în 1934 în URSS de Institutul de Stat al Cercetărilor Stiinţifice (GINI). Au urmat apoi alte plastometre (MNI), în care s'a căutat a se elimina pe cât posibil influenţa individuală a experimentatorului ca şi influenţa frecării interioare a unsorii.

Acest efort maxim la deplasare, măsurat în plastometri, corespunde efortului static de deplasare. Mai există un efort maximal dinamic de deplasare, care se determină atunci când rezistenţa statică a elementelor structurale a fost învinsă într'atât că nu mai opune o rezistenţă vizibilă la desvoltarea normală a curentului. Acest efort maxim dinamic nu se poate măsura direct, el poate fi stabilit numai pe cale grafică. Pentru determinări în masă a proprietăţilor statice ale unsorilor consistente se folosesc momentan metodele de determinare a efortului static maxim la deplasare. Greutatea relativă a unei fabricări în serie a plastometrelor cu cilindri concentrici la dus la răspândirea metodei de determinare a efortului maxim la deplasare în capilare.

Una din aceste metode este trecută ca obligatorie în caietele de sarcini pentru unsoarea tip de războiu KV. Valoarea efortului maxim la deplasare nu trebue să depindă de raza capilarei şi lungimea coloanei de unsoare în

Scanned with OKEN Scanner

capilar. Totuşi în practică, în majoritatea cazurilor, cu capilare mai largi şi cu o coloană de unsoare mai mică, valorile obţinute sunt mai mici. Aceasta dovedeşte că valorile efortului maxim la deplasare sunt denaturate într'o mare măsură, ca şi în determinările cu plastometrele cu cilindri concentrici. Una din sursele de denaturare poate fi atribuită alunecării coloanei de unsoare din capilar fără deformaţii, în lungul pereţilor capilarei.

De obiceiu valoarea efortului maxim la deplasare a unsorilor consistente nu limitează posibilităţile întrebuinţării lor la temperaturi ordinare. Totuşi la temperaturi joase, puterea care pune în mişcare mecanismul dat, poate fi insuficientă pentru a învinge şi rezistenţa la deplasare, mărită, a unsorii. De aceea, deocamdată o importanţă practică mare o au determinările efortului maxim la deplasare a unsorilor, pentru temperaturi joase. Pentru o serie de unsori care trebue să lucreze la temperaturi joase, efortul maxim de deplasare, este un parametru foarte important, care nu era trecut în standardele şi caietele de sarcini din cauza lipsei unei metode standardizate de determinare a acestei constante. Totuşi, pentru unele unsori, importanţa acestui efort la temperaturi joase, se arată în caietele de sarcini, cu specificaţia aparatului cu care s'a determinat această constantă. Inceputul mişcării va fi cu atât mai dificil, cu cât valoarea efortului maxim la deplasare a unsorii este mai mare, totuşi nu se poate menţiona nici o cifră, care ar putea fi critică pentru capacitatea de lucru a unsorii. Această valoare (cifră) depinde de condiţiile de lucru. In unele cazuri, ca de exemplu, în multe noduri de frecare, puse în mişcare de mână sau de un motoraş slab, valoarea efortului maxim de 10 000 dine/cm² poate fi critică. In alte cazuri, chiar un efort de 50 000 dine/cm² nu îngreuiază pornirea mecanismului. Cunoscând condiţiile de lucru ale mecanismului, se poate stabili pentru fiecare caz în parte, care efort maxim va fi pentru el cel critic.

Capacitatea de lucru a unsorii la temperaturi joase nu depinde numai de rezistenţa ei statică la deplasare. Frecările interioare ale unsorii în momentele iniţiale ale mişcării pot limita acţiunea mecanismului într'o măsură mai mare decât rezistenţa statică. Frecarea interioară a unsorilor la temperaturi joase, poate să fie foarte greu determinată experimental.

Nu se pot compara unsorile la care faza solidă este formată din săpun, cu unsorile la care această fază este formată din hidrocarburi solide, numai după efortul maxim la deplasare, la temperaturi joase. Săpunurile măresc într'o măsură mai mare frecarea interioară a unsorilor decât hidrocarburile solide; unsoarea conţinând un anumit săpun şi având un efort maxim la deplasare stabilit în mod experimental mai mic, poate totuşi să nu reziste la lucru, în timp ce o unsoare cu cerezină, având un efort maxim mai mare, poate lucra fără refuz la aceeaşi temperatură. La fel nu se pot compara, pur şi simplu, unsorile preparate pe bază de uleiu puţin vâscos sau vâscoase, după efortul maxim de deplasare.

Pentru a putea aprecia capacitatea de lucru a unui anumit grup de unsori, într'un interval determinat de temperatură, unsori, a căror receptură nu este supusă variaţiunilor importante, efortul maxim va putea servi totuşi drept constantă de control serioasă.

In diverse plastometre şi capilare şi pentru aceleaşi unsori, la aceeaşi temperatură, se obţin, experimental, diferite valori, pentru efortul maxim la deplasare. Acest fapt se datoreşte diverşilor factori, care sunt diferiţi după aparatură. Din cauza aceasta nu se poate stabili vreo scară de comparaţie care ar permite interpretarea valorilor obţinute cu un plastometru în valori sau indici obişnuiţi pentru un altul.

In prezent în Institutul de Cercetări Stiințifice din URSS se fac experiențe pentru găsirea unor metode mai simple pentru determinarea efortului static maxim la deplasare, care ar asigura mai mult invariabilitatea rezultatelor (adică independența rezultatelor de dimensiunile și tipul aparatului). Până când asemenea metode nu vor fi găsite, trebue observat că, cu toate că efortul static maxim la deplasare este o constantă fizică reală a unsorii, valorile experimentale, obținute cu aparatele existente, nu au decât o însemnătate foarte relativă. Aceste valori dau posibilitatea de comparare a rezistenței la deplasare a diferitelor unsori, în condiții egale și numai la determinarea cu același aparat.

2. *Determinarea capacității de lucru a unsorii la temparaturi joase*

Determinarea efortului maxim la deplasare al unsorilor consistente și-a găsit o întrebuințare practică, în special la aprecierea capacității de lucru a unsorilor consistente, la temperaturi scăzute. O astfel de apreciere are un caracter relativ, atât din cauza denaturărilor valorilor efortului maxim la deplasare în timpul determinării, cât și din cauză că la temperaturi scăzute, lucrul mecanismului este de obiceiu limitat nu atât de rezistența statică la deplasare a unsorii, cât de frecarea interioară, în momentele inițiale ale deplasării, adică la vitese mici.

In prezent se studiază metode de determinare a frecării interioare pentru vitese mici, accesibile controlului practic și ușor realizabile la temperaturi scăzute.

Atât timp cât astfel de metode nu au fost încă propuse pentru întrebuințare, unele laboratoare, pentru aprecierea capacității de lucru a unsorilor consistente la temperaturi scăzute, se servesc de valorile penetrației la aceste temperaturi. Această caracteristică este și ea destul de relativă. Totuși, întrucât penetrația depinde, într'o oarecare măsură, de toate proprietățile mecanice ale unsorii, între care și frecarea interioară, la vitesa de scufundare a conusului, întrebuințarea acestei constante la aprecierea proprietăților mecanice ale unsorii, la temperaturi scăzute, poate da mai puține greșeli, decât aprecierea acestor proprietăți numai după un singur parametru (efortul maxim de deplasare) fără a lua în considerare concomitent și celelalte parametre.

Când se face determinarea penetrației la temperaturi joase, penetrometrul trebue pus în camera de răcire și răcit în același timp cu unsoarea. Amestecarea unsorii se face înainte de răcire. Din cauza slabei conductibilăți termice a unsorii, proba de analizat trebue ținută timp mai îndelungat (2···3 ore) în cameră la temparatura experienței. Se poate măsura direct temperatura unsorii, la o adâncime de 2···3 cm dela stratul superior și la o depărtare de ½ cm de marginea vasului. Când unsoarea a atins temperatura necesară, se fac 3···4 determinări și se ia drept rezultat media aritmetică.

Unele laboratoare răcesc numai unsoarea și conusul penetrometrului și determinarea o fac la temperatura obșinuită. Experiența a arătat că rezultatele obținute în primele minute, după ce conusul și substanța au fost scoase din camera de răcire, coincid aproape cu rezultatele obținute în însuși camera de răcire. In toate cazurile este necesar să se răcească conusul împreună cu substanța. In niciun caz nu este permisă atingerea suprafeței exterioare a conusului, după răcire și până la determinare.

In ultimii ani s'au propus o serie de metode empirice pentru determinarea capacității de lucru a unsorilor, la temperaturi joase, în condițiuni apropiate de condițiile practice de lucru. Se determină timpul necesar,

la temperatura experienței, pentru o învârtitură a unui rulment cu bile standard, umplut cu unsoarea de analizat. Experiența se face sub influența concomitentă și a umidității. Se ia un rulment cu opt bile, care se umple cu 5 g unsoare de analizat, după care se supune la 100 de învârtituri, în ambele sensuri, timp de două ore, apoi se răcește treptat, până la temperatura experienței. La această temperatură, rulmentul cu unsoare se udă cu apă, timp de o oră, în care timp, la fiecare 15 minute, este supus la două învârtituri. După aceasta se face măsurătoarea.

c) Frecarea interioară a unsorilor consistente

S'a arătat mai sus că sistemele coloidale au anomalii de viscozitate. Frecarea lor interioară poate varia în funcție de o serie de factori, între care cei mai importanți sunt prelucrarea termică în timpul fabricației și vitesa de lucru.

In multe cazuri mecanismul frecării interioare a sistemelor coloidale, în special a celor plastice, repartizarea viteselor în curent și legile după care se conduce, nu sunt încă identificate. Cercetările făcute până în prezent au arătat că pentru majoritatea cazurilor nu se observă o mișcare laminară la unsorile consistente cum se observă la uleiuri, iar valorile frecării interioare, calculate cu ajutorul diferitelor ecuații, pe baza măsurătorilor cu capilare de lungimi și diametre diferite, nu corespund între ele.

Astfel, cercetările asupra frecării interioare a unsorilor constitue o problemă încă nerezolvată.

Pentru determinarea frecării interioare a unsorilor se poate folosi un aparat în care unsoarea se pompează printr'un tub capilar sub presiune și vitesă constantă. Construcția aparatului permite utilizarea unei presiuni foarte mari, astfel încât pentru unsorile cu cea mai mare consistență s'au putut obține vitese mari de scurgere prin capilare fine. Cu acest aparat s'a studiat un singur tip de unsori și anume cu săpun de calciu drept component solid. Procentajul de săpun a fost de: 2,6, 10,1, 13,6, 18,8 și 22,5%. Rezultatele încercărilor se pot prezenta pe o curbă în sistemul de coordonate, viscozitate aparentă în poise-vitesă de deplasare, din care rezultă o indicație asupra existenței curentului laminar în capilare.

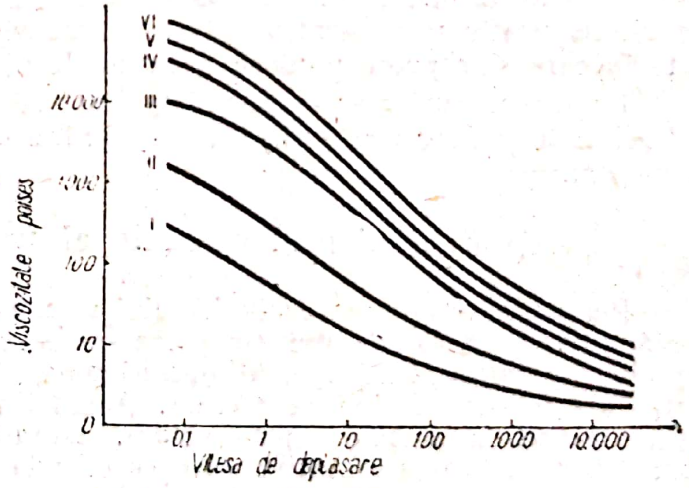


Fig. 56

Aceste curbe experimentale arată că pentru toate unsorile cercetate, la vitese minime de deplasare realizate ($0{,}1\ \frac{1}{\text{sec}}$) se observă o micșorare a viscozității aparente pe măsura creșterii vitesei de deplasare. Această scoborîre durează până la vitese foarte mari de deplasare, când se atinge o valoare constantă care nu se mai schimbă cu creșterea vitesei de deplasare (fig. 56). Cercetările de mai sus arată că unsorile consistente care au o

frecare interioară foarte mare față de uleiurile de uns, dau coeficienți de frecare care — în condițiile regimului hidrodinamic — pentru vitese foarte mari se deosebesc puțin de coeficienții de frecare ai uleiurilor de uns. Din diagramă se mai vede că micșorarea viscozității aparente variază cu conținutul în săpun.

Experiența continuă până la scurgerea completă a unsorii din capilară. Datele experimentale au arătat că în timp ce pentru unele unsori valorile obținute nu depindeau de dimensiunile capilarei, pentru altele, această dependență există.

Aparatul nu permite o aplicație generală.

Pentru unsori de consistență bună s'a observat că la mărirea încărcării, timpul de scurgere al unsorii se micșorează în raport cu încărcarea; dacă acest timp se micșorează neașteptat de mult față de creșterea încărcării, atunci unsoarea este mai puțin bună sau chiar proastă.

La Institutul Petrolier din Moscova s'a folosit principiui arătat mai sus pentru determinarea frecării interioare a unsorilor pentru vitese mici și mijlocii.

Aparatul întrebuințat era format dintr'un lubrificator care alimentează o capilară, cu o vitesă constantă. Presiunea la intrarea în capilar se măsoară cu un manometru sensibil. Cu acest aparat s'au putut obține vitese de deplasare până la 1/1000 dintr'o secundă. Astfel laparatul cuprinde toate vitesele la mișcarea unsorilor prin conducte.

Datele experimentale obținute cu acest aparat, cu diferite tipuri de unsori, au permis să se scoată în evidență o serie de legi legate de o anumită fază solidă sau lichidă. Pentru unele tipuri de unsori însă, s'a observat o schimbare a valorii, în funcție de dimensiunile capilarei, ceea ce făcea valorile neutilizabile pentru calculele hidrodinamice. Aceste lucrări se făceau cu vitese relativ mici. Pentru măsurători cu vitese mari sunt necesare aparate în care s'ar putea produce presiuni de câteva mii de atmosfere.

Pentru scopuri practice este important să existe o metodă de cercetare a frecării interioare a unsorilor, corespunzând condițiilor de lucru în mașini și mecanisme.

d) Echivalentul mecanic al frecării interioare

Pentru determinarea echivalentului mecanic al frecării interioare reprezentând viscozitatea uleiului (în poise sau stokes) care dă un coeficient de frecare mecanică identic cu al unsorii date, la o vitesă și o încărcătură dată, s'a folosit mașina de frecare. Această mașină se compune dintr'un palier având la ambele capete volanți așezați simetric. Pe acești volanți sunt îmbrăcate cercuri masive care servesc la mărirea încărcăturii maxime a palierului. Construcția mașinii permite să se facă experiențe cu două încărcături diferite.

Arborele mașinii cu volanți și cercurile suplementare se pun în mișcare cu un electromotor de curent alternativ. Vitesa maximală circulară este de 2,26 m/s. Incărcătura maximă, cu cercurile suplementare pe volanți este de 4,81 kg/cm², iar fără cercuri, de 2,97 kg/cm². Experimentarea se face astfel: după ce se atinge temperatura experienței, motorul se decuplează de arbore. Vitesa unghiulară a arborelui descrește treptat din cauza rezistenții la mișcare pe suprafața arborelui.

Coeficientul de frecare se calculează plecând dela egalitatea lucrului în interval de timp dT. Coeficientul de frecare în axă este $\mu = \frac{cdn}{pdT}$ în care p este încărcătura maximă a palierului în kg/cm², n = numărul de rotaţii pe minut, $c = \frac{200}{9{,}95} \cdot \frac{I}{d.\ l^2}$ în care d şi l sunt diametrul palierului şi lungimea lui exprimate în cm, iar I este momentul general de inerţie al masei în rotaţie raportat la axa de rotaţie. T este timpul.

Valoarea maşinii descrise constă în aceea că se obţine coeficientul de frecare mecanică dintr'odată pentru toată gama de vitese şi, după natura curbelor, se poate despărţi domeniul frecării lichide de cel semiuscat, şi se poate determina numărul de rotaţii la care coeficientul de frecare este minimal. Rezultatele lucrărilor executate au arătat că la o vitesă şi încărcătură dată, valoarea echivalentului mecanic al frecării interioare, pentru o unsoare dată, este o valoarea constantă. Variindu-se încărcătura în proporţii mici, valoarea echivalentului mecanic al frecării interioare nu se schimbă în mod practic. Astfel această valoare poate fi folosită pentru calculele hidrodinamice. Cu creşterea vitesei circulare, valoarea echivalentului mecanic al frecării interioare scade. In limitele viteselor circulare cele mai obişnuite de 1···2 m/s. variaţia echivalentului mecanic al frecării interioare are un caracter liniar.

In mod practic, se poate considera că toate proprietăţile hidrodinamice ale unsorilor vor fi identice la unsoarea consistentă cu uleiul a cărui viscozitate este echivalentă cu frecarea interioară a unsorii. O unsoare consistentă care conţine ca fază solidă 20% săpun sodic de sonit şi este preparată cu un uleiu de viscozitate 1,3 stokes la temperatura experienţei, are un echivalent mecanic de frecare interioară, la o vitesă circulară de 2 m/s, de circa 3,7 stokes. Deci are în aceeaşi măsură o valoare energetică în condiţia frecării lichide cu un uleiu de viscozitate de 3,7 stokes. Se poate presupune că şi în problema rezistenţei la uzură, această unsoare va fi la fel de

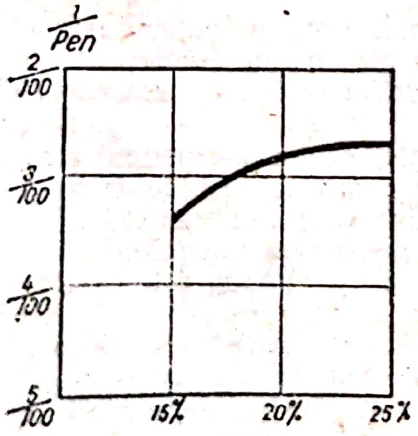


Fig. 57. Faza solidă: cerezină

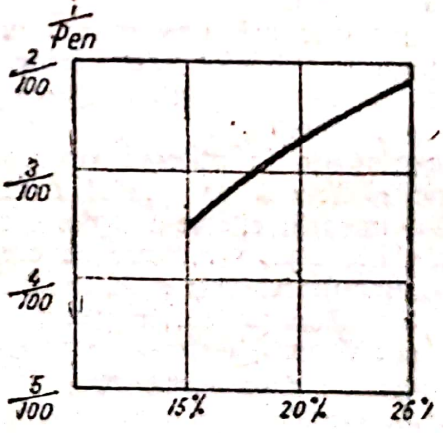


Fig. 58. Faza solidă: săpun de sodiu

valoroasă ca şi uleiul cu viscozitatea de 3,7 stokes. Folosirea metodei de stabilire a echivalenţilor mecanici ai frecării interioare a unsorilor, permite să se dea o valorificare suficientă a proprietăţilor dinamice pentru scopurile tehnice.

In URSS s'au făcut curbe comparative a valorilor penetraţiei cu valorile corespunzând proprietăţilor mecanice (efort maxim la deplasare co-

respunzând consistenței, adică inversul penetrației; fig. 57, 58, 59, 60, frictiunea interioară determinată într'un viscozimetru capilar și echivalentul mecanic al frecării interioare cu o încărcătură de 5 kg/cm² și o viteză circulară de 2 m/secundă). S'au cercetat unsori din uleiu mineral și cerezină, unsori cu săpun de sodiu, cu săpun de calciu, variind procentul de cerezină și săpun precum și viscozitatea uleiului mineral. Concluziile acestor cercetări, exprimate de Velicovsky, arată că echivalentul mecanic al frecării interioare nu este proporțional nici cu penetrația nici cu viscozitatea uleiului din unsoare. Proprietățile mecanice reale ale unsorilor sunt în

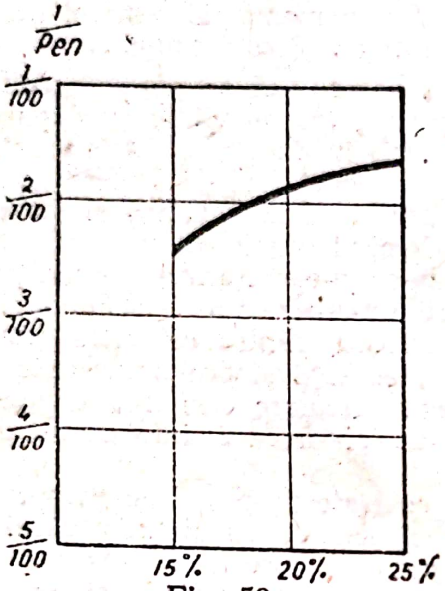


Fig. 59
Faza solidă: săpun de calciu

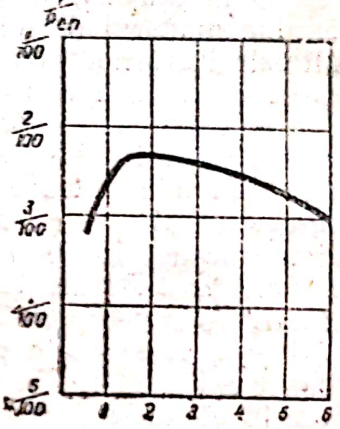


Fig. 60.
Influența viscozității uleiului

funcție și de viscozitatea uleiului întrebuințat și de procentul de săpun, dar mai ales de particularitățile structurii coloidale a unsorii.

Un lucru observat de mult este că diferitele unsori având aceeași consistență, preparate cu același uleiu și cu același procent de săpun, se comportă diferit în lucru.

De multe ori unsoarea se menține mult timp în palier, asigurând o bună ungere a bilelor sau rolelor, alteori o unsoare de același fel este în scurt timp eliminată sub acțiunea forței centrifuge, lăsând descoperite suprafețele în frecare.

Rezistența la puterea centrifugă nu este, conform experiențelor făcute, în funcție directă de efortul maxim la deplasare și nici de frecarea interioară a unsorii, ci este o urmare a particularităților ei structurale. In URSS s'au stabilit câteva metode de cercetare a rezistenței unsorilor prin centrifugare. Rezultatele nu sunt încă definitive, totuși metoda este foarte importantă. S'a observat că, în general, cu toate că nu există o corelație sigură, totuși odată cu creșterea consistenței unsorilor, rezistența la aruncarea centrifugală crește și ea. Rezultatele practice în paliere de rostogolire au confirmat de cele mai multe ori experiențele făcute în laborator de cercetătorii sovietici.

Structura coloidală a unei unsori se formează în timpul fabricației ei și depinde atât de materia primă cât și de procesul tehnologic.

Cercetătorii sovietici și-au pus problema de a urmări frecarea interioară a unsorii în timpul procesului ei de formare. S'a căutat a se menține în cursul determinărilor, cât mai mult procesul tehnologic real din instalațiile industriale, determinând în același timp echivalentul mecanic al frecării interioare. Aparatul constă dintr'un amestecător vertical cu lopeți, perfect

Scanned with OKEN Scanner

centrat într'un cilindru ceva mai mare. Prin intermediul unei transmisii, amestecătorul poate avea două vitese diferite (36 şi 61 de ture pe minut). Încălzirea cilindrului şi mişcarea amestecătorului se fac electric. Cilindrul este şi el mobil în jurul axei, care este întărită într'un suport. In timpul învârtirii amestecătorului cu o vitesă constantă, cilindrul încărcat cu amestecul supus la fierbere, este şi el antrenat de mişcarea masei de material şi începe să se învârtească. Efortul transmis cilindrului va fi cu atât mai mare cu cât viscozitatea amestecului este mai mare. Acest efort este înregistrat grafic. S'au obţinut rezultate foarte interesante cu acest aparat. S'a stabilit, de exemplu, că dacă fierberea se face în mediu acid, echivalentul mecanic al frecării interioare este mult mai mic. Pentru o concentraţie de săpun sodic de 25% s'a obţinut în mediu neutru 25 600 centi-stokes, în timp ce în mediu acid corespunzând unei neutralizări ulterioare cu 0,32 mg KOH la un g de unsoare, s'a obţinut un echivalent maxim al frecării interioare de 417 centistokes.

Această metodă bine desvoltată ar putea da multe date preţioase asupra fabricaţiei.

e) Stabilitatea mecanică a unsorilor. Determinarea proprietăţilor mecanice

Marea majoritate a unsorilor consistente sunt tixotropice adică valoarea constantelor mecanice scade sub acţiunea mecanică şi revine cu încetul la normal în stare de repaus, după încetarea acţiunii mecanice. Pentru a putea aprecia proprietăţile tixotropice este necesară determinarea gradului de schimbare a constantelor mecanice, vitesa schimbării lor în timpul acţiunii mecanice, ca şi gradul şi vitesa restabilirii lor după încetarea acţiunii. Pentru scopuri practice în unele laboratoare din URSS se folosesc deocamdată metode empirice de determinare a stabilităţii mecanice. Metoda constă în determinarea penetraţiei, înainte şi după o acţiune mecanică intensă şi de lungă durată. Pentru acest scop se face uz de malaxorul penetrometrului continuând amestecarea unsorii până când valoarea penetraţiei nu mai creşte. In acest caz măsura stabilităţii mecanice va fi formată din două parametre: procentul de variaţie a penetraţiei şi durata amestecării, până ce unsoarea a căpătat o consistenţă stabilă.

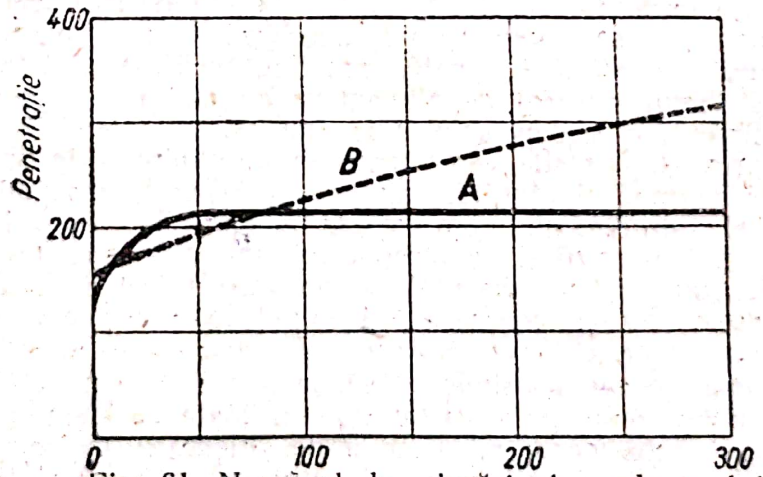


Fig. 61. Numărul de mişcări ale malaxorului

La majoritatea unsorilor, penetraţia creşte brusc după o acţiune mecanică foarte scurtă, variindu-şi consistenţa mult mai încet, sub o acţiune mecanică mai prelungită. In fig. 61 sunt date curbele de variaţie a penetraţiei

în funcție de durata acțiunii mecanice pentru două unsori: unsoarea A de calciu își mărește brusc penetrația după 10 mișcări ale malaxorului, apoi creșterea devine mai mică până la 30 de mișcări, după care nu se mai schimbă, oricât ar dura acțiunea mecanică.

Unsoarea B de sodiu își mărește treptat penetrația sub acțiunea mecanică, iar când s'au atins 300 de mișcări ale malaxorului, penetrația ei încă nu s'a stabilizat. Judecând după direcția curbei, unsoarea *B* va continua să se subțieze sub acțiune mecanică prelungită.

Dacă judecăm după variația penetrației la începutul acțiunii mecanice, atunci unsoarea B poate fi apreciată ca fiind mecanic mai stabilă, în timp ce în realitate este mult inferioară, ca stabilitate mecanică, unsorii A. Pentru a putea evalua obiectiv stabilitatea mecanică trebue comparată penetrația după acțiunea mecanică, cu cea determinată conform standardului, adică 60 de mișcări ale malaxorului. In acest caz unsoarea A va fi apreciată ca una absolut stabilă, iar unsoarea B ca una nestabilă.

In unele laboratoare, pentru aprecierea stabilității mecanice, se face uz de malaxoare cu lopeți învârtitoare, în care unsorile sunt supuse amestecării la temperaturi corespunzătoare celor la care lucrează mecanismele pentru care sunt destinate. Penetrația se determină înainte de acțiunea mecanică și după ce a fost supusă acestei acțiuni timp de două ore la aceeași temperatură. Această metodă este mult mai severă, totuși pentru aprecierea unsorilor care lucrează în condițiuni în care sunt supuse unor acțiuni mecanice puternice, ea este mult mai concludentă. La o cercetare comparativă a ambelor metode, unsorile care dau o stabilitate relativ mulțumitoare la amestecare în malaxorul penetrometrului, pot uneori să se subțieze tare, la o amestecare prelungită într'un malaxor mecanic având o vitesă mare. Pentru o apreciere mai justă trebue supusă la amestecare în malaxorul mecanic, unsoarea amestecată în prealabil de 60 de ori în malaxorul standard al penetrometrului și comparată valoarea penetrației după amestecarea standard cu valoarea ei după malaxarea mecanică prelungită.

Proprietățile mecanice ale peliculelor subțiri de unsoare. Proprietățile mecanice volumetrice ale unsorilor studiate în capitolul precedent sunt factori hotărîtori care determină eficacitatea unsorii în condițiile unui regim hidrodinamic. Cunoscând valorile diferiților parametri care caracterizează proprietățile mecanice, se poate potrivi unsoarea optimă pentru lucru în limitele regimului hidrodinamic pentru anumite încărcături, viteze, etc. Se poate calcula sistemul rațional de alimentare cu unsoare și potrivit mecanismului de alimentare a suprafețelor în frecare.

Până în prezent, unsorile consistente se întrebuințau în special acolo unde predomină regimul de limită, sau în cazuri unde regimul de limită alternează cu cel hidrodinamic, cum este la mașinile și aparatele cu opriri dese. In momentul pornirii și a începutului mișcării este totdeauna un regim de limită independent, dacă el se va desvolta mai departe într'un regim hidrodinamic sau va continua tot timpul lucrului mecanismului.

La un regim de limită, între suprafețele în frecare se menține un strat de unsoare de o asemenea grosime, ca să se găsească complet în zona de influență a câmpului de forță al metalului. Cu toate că sfera de acțiune a forțelor moleculare este foarte mică, în urma orientării moleculelor active de suprafață ale unsorii, acțiunea în adâncime a câmpurilor de forță ale metalului se poate extinde destul de adânc în interiorul unsorii. După calculele făcute, adâncimile corespund la lungimi de rânduri de molecule de 400 până la 500, ceea ce în cazul acizilor grași cu lanț lung dă o grosime de peliculă de 9000 Å.

Scanned with OKEN Scanner

S'a văzut că onctuozitatea unsorii (uleiu sau unsoare consistentă) a fost considerată la un moment dat ca o explicație a comportării unsorii în regimul de limită. Totuși nici această proprietate nu dă o corespondență perfectă cu proprietățile de lucru ale stratului subțire de unsoare. De aceea în practică s'a recurs la determinări care dau direct poprietățile mecanice ale filmelor de unsoare și fac posibilă aprecierea rezistenței materialului de uns la presiuni mari, prin determinarea coeficientului de frecare statică și de stabilitate a filmului de unsoare.

Cercetările asupra coeficienților de fricțiune statică a unsorilor consistente s'au efectuat în Uniunea Sovietică, la Institutul Central de Carburanți și Unsori pentru Aviație, cu un aparat special construit în acest scop (T. JATIM, fig. 62).

Cel mai răspândit aparat pentru determinarea stabilității peliculelor unguente este aparatul construit de Societatea Rulmenților Timken. Determinarea cu acest aparat formează adeseori unul din parametrele unsorilor și uleiurilor de uns prevăzute să lucreze în condițiuni grele (sarcini foarte mari).

La aparatul T. JATIM, cum se vede din schemă, suprafața orizontală mobilă *1* se pune într'o mișcare uniformă accelerată în direcția săgeții. Această mișcare se obține cu ajutorul unui mic electromotor, iar valoarea deplasării suprafeței față de poziția inițială se fixează cu un cursor *2* pe scara *3*. Platforma *4* pusă pe 3 bile de rulment împreună cu greutatea *6*, se plasează pe suprafața în poziție tangențială cu știftul *5*. Știftul și cursorul sunt unite printr'o tijă. Platforma e legată cu un fir rigid de o pendulă. Valoarea puterii de frecare care ia naștere între bile și suprafață, este proporțională cu unghiul de înclinare al pendulei cu verticala, în clipa ruperii platformei de știft. Pentru a obține date care se pot controla și pentru ca aceste date obținute pentru diverse unsori să poată fi comparate între ele, trebue menținută cu rigurozitate o uniformitate în starea suprafețelor în frecare și să se asigure puritatea acestor suprafețe. Pentru acest scop, înaintea fiecărei experiențe, se șterge suprafața pe un polizor de sticlă cu o pastă de polizat fină, apoi cu un praf fin de șmirghel; după aceea se spală cu o soluție compusă din 8 părți alcool, 2 părți eter sulfuric și o parte amoniac. Bilele se spală și ele cu acest amestec, apoi totul se șterge cu hârtie de filtru. Înainte de experiență, se pune cu o baghetă de sticlă pe suprafață, un strat subțire din unsoarea de analizat. Uniformitatea grosimii stratului nu are o mare importanță practică, căci în funcție de încărcătura folosită se formează în mod automat o grosime uniformă a stratului. Diferențele de grosime ale stratului de unsoare pot provoca greșeli relativ mici care aproape nu influențează aprecierea relativă a coeficienților de frecare statică. In general se fac cca 10 determinări, iar ca valoare experimentală se ia media aritmetică a experiențelor cu o deviere maximă de 0,002 la valoarea coeficientului.

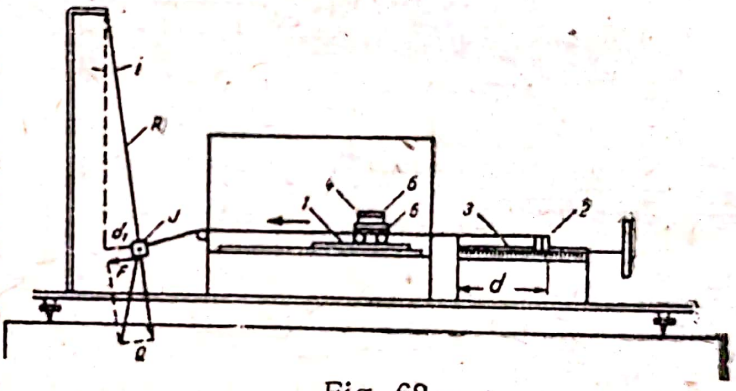


Fig. 62

Pentru determinarea stabilității peliculei unsorilor consistente cu aparatul Timken, se utilizează o aparatură formată dintr'un postament de fontă; la partea superioară este montat un mic rezervor pentru unsoarea de analizat, iar sub el se află un încălzitor electric pentru încălzirea uleiului până la temperatura experienței. In partea mijlocie a postamentului este așezat un ax cu o șaibă de transmisie, care se pune în mișcare cu ajutorul unui reductor cu viteze alternative. Axul este fixat prin rulmenți conici cu role în așa fel încât să fie garantată stabilitatea lui orizontală în aparat. Celălalt capăt al axului are o formă conică și se îmbracă pe el un inel exterior dintr'un rulment conic cu role de dimensiuni standardizate. Partea superioară a acestui inel este una din suprafețele de frecare pe care se găsește unsoarea de analizat. Cealaltă suprafață de frecare este aceea a blocului de oțel de aceeași marcă ca și inelul de dimensiunile 12 x 12 x 18 mm. Inelul și blocul sunt călite la 60°. Blocul este fixat într'o piesă care se sprijină pe un sistem de pârghii; totalitatea acestor pârghii reprezintă partea experimentală a aparatului. Blocul se fixează de partea înferioară de inelul care se învârtește împreună cu axul prin pârghia de încărcare, având ca raport al brațelor 1 : 10. La brațul mai lung al pârghiei se pune greutatea care se transmite pe suprafețele în frecare. Punctul de sprijin al pârghiei de greutate este culcat pe o prismă montată pe o a doua pârghie inferioară care este pârghia de frecare. Echilibrându-se cu greutăți pârghia de frecare în timpul experienței, se determină forța de frecare care tinde să miște masa pârghiei de greutate spre stânga și astfel să distrugă echilibrul prin prisma de sprijin a pârghiei de frecare. Coeficientul de frecare poate fi găsit direct pe tabela adaptată la aparat.

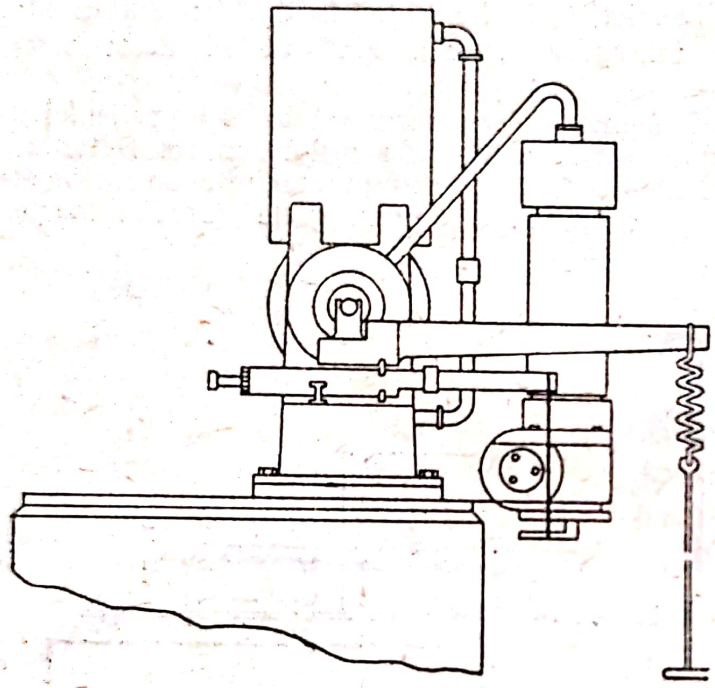


Fig. 63

In timpul experienței de determinare a stabilității peliculei unguente, încărcătura pe pârghia superioară se mărește prin adăugare de greutăți până se produce griparea. După aceea se schimbă inelul, iar blocul se întoarce în așa fel încât să vie cu o suprafață nouă ca suprafață de frecare. Se fac câteva experiențe cu o încărcătură stabilită. Prima încercare se face cu o încărcătură de 2···4 kg mai mică decât greutatea la care s'a produs griparea în timpul primei experiențe. Experiența durează 10 minute cu încărcătura dată. Dacă nu se produce niciun fel de gripare, se mai face o probă adăugându-se încă 1 kg, și așa mai departe, până se produce griparea.

Scanned with OKEN Scanner

Asupra stabilității peliculei unguente se poate judeca după următoarele criterii:

1. Incărcătura maximă pe pârghie la care, după 10 minute de lucru, nu se observă o gripare. De obiceiu se arată în mod direct greutatea încărcăturii pe brațul pârghiei. Uneori însă se dau valorile încărcăturii reale totale care, dat fiind raportul brațelor pârghiei, este de 10 ori mai mare decât greutatea încărcăturii. In primul caz valoarea încărcăturii maxime este de ordinul 5,5 kg, în al doilea caz aceste valori pentru uleiurile minerale și unsorile consistente, fără adausuri, este în limitele 60- -200 kg, iar pentru uleiurile și unsorile activate, până la 500 kg.

2. Incărcătura specifică maximă este încărcătura exprimată în presiunea maximă pe pârghie la care nu s'a produs încă griparea. In funcție de proprietățile unguente ale peliculei, care sunt foarte variabile sub influența substanțelor active de suprafață, pe suprafața experimentală a blocului, se formează o urmă mai mare sau mai mică care reprezintă rezultatul deformării și uzurii metalului. Deoarece metalul rămâne neschimbat în toate experiențele, suprafața acestei urme se determină prin proprietățile unsorii analizate. Incărcătura specifică maximă se calculează prin împărțirea încărcăturii generale la suprafața urmei, care se măsoară micrometric sau cu microscopul. De obiceiu în specificațiile pentru lubrifianți normali se menționează numai încărcătura maximă pe pârghie, exprimată prin greutatea încărcăturii de pe brațul pârghiei. Când se face experiența cu un uleiu de uns, acesta curge prin cădere liberă direct din rezervor, pe suprafețele în frecare. De pe aceste suprafețe el se scurge în craterul postamentului, de unde printr'o pompă cu roată dințată se aduce înapoi în rezervor.

La analizarea unsorilor consistente se folosesc alte mijloace de alimentare a suprafețelor în frecare. La aparatele Timken există o presă specială de mână cu ajutorul căreia unsoarea se presează peste suprafețele în frecare.

In acest caz însă este greu de menținut o alimentare regulată. De aceea este de preferat utilizarea lubricatorilor sau pompelor mecanice. In fig. 63 se vede o pompă specială pentru unsori sau uleiuri. In cilindrul superior se trage uleiu a cărui presiune se transmite printr'un piston la un cilindru inferior în care se găsesc 400 g unsoare. Pentru experiență trebue asigurată o vitesă de alimentare de 5 cm^3 unsoare pe minut. Această cantitate este suficientă pentru 8 experiențe a câte 10 minute.

In Institutul Petrolier din Moscova s'a construit un lubricator pentru alimentarea aparatului Timken cu unsori, format dintr'o transmisie mecanică dela axa mașinii. Lubricatorul este compus dintr'un cilindru cu o tijă mobilă. Tija este condusă de o spirală prin rotația unei piulițe legate de o roată elicoidală pusă în mișcare de inelul axei mașinii printr'un reductor. Unsoarea din cilindru trece printr'o țeavă care leagă cilindrul cu nodul de fricțiune. Volumul cilindrului este de 1,2 litri, vitesa de alimentare este de 2,5 cm^3 pe minut.

Vitesa de alimentare se poate varia prin schimbarea roților. Cu aparatul Timken se fac în special determinările de stabilitate ale peliculei unguente a uleiurilor, precum și ale așa numitelor unsori de transmisie activate (în majoritatea cazurilor acestea sunt uleiuri vâscoase amestecate cu substanțe active). Asupra unsorilor plastice sau consistente semifluide există puține date în legătură cu stabilitatea peliculelor lor unguente. Se poate spune că stabilitatea peliculei unei unsori este mai mare decât stabilitatea peliculei uleiului care intră în compoziția unsorilor. Așa de exemplu

Scanned with OKEN Scanner

încărcătura maximă pe pârghie pentru o unsoare tip 3 sau tip solidol este de 16···18 kg, în timp ce o încărcătură identică pentru uleiul special din care se face solidolul este de 6···10 kg.

Stabilitate peliculei unguente a unei unsori se mărește simțitor prin introducerea unor adausuri speciale de activare, ca de ex. grăsimi sulfonate, derivați organici ai clorului, ai fosforului, etc. Există regula generală că adausurile care măresc stabilitatea peliculei unguente a uleiului măresc în aceeași măsură stabilitatea peliculei unguente a unsorilor consistente. De aceea pentru o apreciere comparativă a eficacității adausului, destinat să mărească stabilitatea peliculei unguente, în cazul când lipsește lubricatorul sau pompa pentru unsoare, se pot supune unei analize comparative adausurile în uleiul din care se face unsoarea corespunzătoare. Numai în cazurile când se compară stabilitatea peliculelor unguente a unsorilor, care nu conțin adausuri speciale introduse, dar se deosebesc prin compoziții sau natura coloidală, se supun analizei însăși unsorile.

Stabilitatea peliculei unguente la unsorile consistente obișnuite fără adausuri este suficientă pentru marea majoritate a regimurilor de lucru în locurile de frecare obișnuite. Actualmente numai pentru rulmenții cu role, lucrând cu încărcături foarte mari și pentru transmisii cu inele și roți dințate cu încărcături grele în care, conform construcției, frecarea de rostogolire este însoțită de elemente importante ale frecării de alunecare (cazul roților elicoidale), sau când nu s'a potrivit bine cuplul metalelor în frecare, se folosesc unsorile consistente cu o stabilitate mărită a peliculei unguente.

Totuși e posibil ca un studiu mai detailat al proprietăților mecanice ale unsorilor în pelicule subțiri să ducă după acest criteriu la o diferențiere mai accentuată a lor și să permită să se pună condiții noi de calitate unsorilor care lucrează în condițiunile unui regim de limită sau unui regim amestecat de limită-hidrodinamic (regim amestecat).

f) Proprietățile fizice ale unsorilor consistente

1. *Omogeneitatea, aderența*

O unsoare consistentă este omogenă când toate particulele unsorii sunt la fel de bine dispersate și repartizate în masa coloidală și când nu se pot distinge noduri de săpun sau incluziuni de uleiu.

Proba de omogeneitate se face întinzând pe o bucată de geam curat un strat de unsoare de cca 1 mm și evitând a înglobă bule de aer.

Se acoperă apoi geamul uns cu un alt geam curat și se observă stratul de unsoare ridicând geamul în spre lumină. Stratul trebue să fie cât mai transparent (unsorile care conțin mai multă apă sunt numai translucide) și să nu prezinte îngroșări, noduri sau cuiburi de uleiu. Bulele de aer înglobate la ungerea stratului nu sunt considerate ca o neomogeneitate, cu toate că este bine ca ele să fie evitate.

Scanned with OKEN Scanner

Proba de aderență a unei unsori se face mai ales pentru temperaturi joase. Se introduce în unsoare o baghetă de sticlă, învârtind-o de 2···3 ori în masă. Apoi se trage afară și se observă stratul de unsoare care a aderat de ea. Unsorile neaderente lasă bagheta curată sau se fixează numai parțial, curățindu-se foarte ușor. Unsorile aderente înfășură bine toată bagheta și formează chiar un strat mai gros pe ea. Unsorile aderente și filante trag, la scoaterea baghetei, o barbă sau un fir cu atât mai lung, cu cât unsoarea este mai filantă.

Unele caiete de sarcini indică un minimum pentru lungimea acestui fir la o anumită temperatură. De exemplu, unele standarde cer pentru unsoarea de sodiu cu punct de picurare minimum 110°C, o aderență perfectă la 0° și un fir filant de minimum 5 cm.

2. *Punctul de topire*

Spre deosebire de corpurile cristaline, sistemele coloidale complexe nu au un punct de topire unic la o temperatură dată. Ele se topesc într'un oarecare interval de temperatură și acest interval este cu atât mai mic cu cât sistemul coloidal este mai omogen. La unele unsori acest interval de temperatură poate varia între câteva grade și câteva zeci de grade. Pentru unsorile consistente, punctul de topire se apreciază prin determinarea punctului de picurare după Ubbelohde.

Aparatul Ubbelohde se compune din următoarele piese: o armătură metalică cilindrică este fixată la un termometru. In această armătură se înșurubează o a doua parte a armăturii metalice în care se introduce pentru analiză un niplu de metal sau de sticlă de formă specială, umplut cu materialul de analizat.

In special trebue ca rezervorul cu mercur al termometrului să se afle la o distanță fixă de marginea de jos a niplului, atunci când acesta este introdus în armătură. Pentru controlul calibrării acestei distanțe există un mic dop metalic. Când această distanță de 4,5 mm (cu o toleranță de 0,05) nu este exactă, armătura termometrului se înșurubează mai mult sau mai puțin pentru a o regla.

Odată încărcat cu materialul de analizat, niplul este introdus în armătura metalică fixată la termometru până la opritor, apoi termometrul cu niplul susținute de un dop de plută sunt introduse într'o eprubetă specială care formează baia de aer. Eprubeta are următoarele dimensiuni: 200 mm lungime, 40 mm diametru exterior, 0,75 mm grosimea pereților. Această eprubetă

se fixează la un suport şi este la rândul ei introdusă într'un pahar de 600···1000 cm³ în care se află apă sau glicerină, uleiu de parafină sau uleiu de ricin. Determinarea se face introducând cu o mică spatulă materialul de analizat în niplul aşezat pe o placă groasă de sticlă. In cazul unei unsori îngroşate cu hidrocarburi solide, ea se topeşte şi se toarnă în niplu. Materialul trebue astfel presat înăuntru ca să nu rămână bule de aer incluse în substanţă. Când niplul se introduce în armătura termometrului, acesta deplasează o mică cantitate de material din niplu, care iese prin partea de jos. Acest surplus de material se şterge, astfel ca partea de jos a niplului să fie absolut netedă. Se încălzeşte baia de uleiu ca temperatura în niplu să se urce cu un grad pe minut. Acest mers trebue observat foarte riguros cu circa 10° înainte de punctul de picurare presupus.

Pentru unsori până la 80° temperatură de picurare, se poate întrebuinţa apă pentru baia de încălzire. Pentru unsori cu punct de picurare mai înalt, se întrebuinţează o baie de uleiu de parafină, sau ricin, sau glicerină.

Temperatura de picurare nu permite a se trage o concluzie în privinţa calităţii unei unsori, mai ales a unsorilor antifricţionale. Punctul de picurare la unsorile de calciu variază, după fabricaţia unsorii şi materiile prime din care este fabricată, dela 60···109°C. Punctul de picurare al unsorilor de sodiu este mult mai înalt în general şi variază între 115 şi 200°.

Unsorile de aluminiu, după materii prime şi conducerea tehnologică a fabricaţiei, pot avea puncte de picurare între 35 şi 115°. Deci punctul de picurare poate, într'o măsură, indica cu ce tipuri de unsori avem de a face. In cadrul unui anumit tip de unsoare însă, punctul de picurare nu indică gradul de putere de ungere a unei unsori. De multe ori o unsoare netedă şi moale cu un punct de picurare mai jos poate fi mai valoroasă la ungere decât o unsoarea tare şi cu punct de picurare mai înalt. De asemenea căderea primei picături de unsoare nu înseamnă că într'adevăr a început topirea unsorii.

Uneori separarea picăturii lichide înseamnă o stabilitate termică insuficientă la acea temperatură şi nu o topire a unsorii şi nici o înmuiere. Unele unsori se pot înmuia simţitor, pierzându-şi plasticitatea la temperaturi mult mai joase decât temperatura de picurare. Alte unsori, mai ales de sodiu, nu-şi pierd plasticitatea nici după ce prima picătură a căzut. Se întâmplă chiar ca unsoarea să cadă din niplu sub forma unui mic cilindru, nelopită.

Scanned with OKEN Scanner

La determinarea temperaturii de picurare a unsorilor cu un conținut mare de apă, ca de exemplu la unsorile emulsionate, se obțin deseori rezultate foarte felurite și puțin caracteristice. La temperaturi care se apropie de 100°, foarte des datorită evaporării intense a apei, se produce descompunerea emulsiei cu formarea unor picături mari de apă, care cad din niplul aparatului Ubbelohde. Acest lucru se poate evita dacă încălzirea nu se conduce conform prescripțiilor din standard cu vitesă de un grad pe minut, ci mult mai repede, de ex. cu 8 grade pe minut. In acest caz se obține topirea unsorii înainte de a începe descompunerea ei, urmată de eliminarea și evaporarea apei.

Unele societăți petroliere propun pentru determinarea temperaturii de picurare a unsorilor consistente cu un punct de topire ridicat, îndepărtarea celei mai mari părți a unsorii din capsula lui Ubbelhode lăsându-se numai atâta unsoare încât să existe un strat subțire și uniform pe pereții capsulei. In acest caz se obțin rezultate mai apropiate, iar diferența între 2 determinări nu trece de 1···2°.

In plus, chiar temperatura de topire a unei unsori consistente nu indică neapărat limita superioară a capacității de lucru a unui material de uns. Uneori este rațional să se aducă unsoarea la suprafețele de frecare în stare plastică, dar ea să lucreze acolo în stare fluidă. In acest caz nu se poate spune că temperatura ei de topire indică și o pierdere a capacității ei de lucru. Limita de temperatură a capacității de lucru a unei unsori se determină mai curând prin stabilitatea ei termică, curba de temperatură a penetrației și alte proprietăți fizico-chimice, care nu sunt încă prevăzute în caietele de sarcini.

Insă, ținând seama de obiecțiunile aduse mai sus punctului de picurare, trebue să se admită totuși că acesta este un parametru important care servește la identificarea unei unsori. El depinde în mare măsură de materiile prime utilizate, de procentul de materii prime și de conducerea termică a fabricației. Un lucru demn de reținut este că o unsoare de calitate bună are un interval mai mic de temperatură între punctul de curgere și cel de picurare decât același tip de unsoare de o calitate mai proastă. De asemenea aceasta reprezintă practic o proprietate structurală a unsorii, adică un grad de omogeneitate.

3. *Stabilitate termică*

Pentru determinarea stabilității termice, adică a temperaturii limită sub care unsoarea nu-și pierde forma și nu elimină uleiu (sinerésis), se întrebuințează următoarea metodă în URSS la

M. N. I. Unsoarea de analizat se amestecă bine, se ia în prealabil jos stratul superior şi se introduce cu o spatulă într'o formă specială arătată în fig. 64 (dimensiunile: înălţimea 10 mm, lungimea laturilor 10 mm).

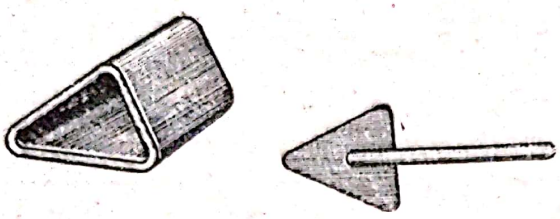


Fig. 64

Cu ajutorul unui plonjor special se împinge unsoarea afară din formă, pe o placă de sticlă perfect curăţită.

Pentru ca unsoarea să nu se lipească de plonjor, ea se acopere în partea care vine în contact cu plonjorul, cu o hârtie gresată tăiată după dimensiunile suprafeţei plonjorului. Când bulgărele de unsoare este pus pe placă, hârtia se ia jos. Prin cântărirea plăcii cu unsoare şi fără unsoare se determină greutatea probei.

Pentru analiză, se pune placa cu unsoare în poziţie înclinată (un unghiu de 30° faţă de orizontală) într'o fiolă de sticlă cu capac şi acestea se pun împreună într'un termostat, unde se menţin timp de 6 ore la temperatura experienţei.

La fiecare oră se observă starea bulgărului de unsoare, deschizându-se prima portiţă şi observând prin cea de a doua care este de sticlă.

Se notează numărul de ore după care se observă primele schimbări în forma dată unsorii (marginile au pierdut ascuţirea, unsoarea s'a topit puţin, s'a întins, nu şi-a pierdut complet forma, a alunecat şi s'a topit uşor, sau s'a topit). După 6 ore se scoate proba din termostat şi se răceşte; se cântăreşte apoi fiola şi se determină în procente pierderea de uleiu.

Unsoarea care nu şi-a pierdut deloc forma şi care nu a eliminat uleiu, poate fi socotită ca perfect stabilă termic şi deci aptă pentru lucrul la acea temperatură la care s'a făcut experienţa. Dacă în timpul experienţei sau către sfârşitul ei ea a început să se topească sau şi-a pierdut forma dată, fără să se fi topit complet şi fără a fi eliminat uleiu, ea trebue să fie considerată nu tocmai stabilă termic la temperatura la care s'a făcut experienţa. O asemenea unsoare nu trebue să se întrebuinţeze în cazurile unde stabilitatea ei termică este deosebit de importantă, de exemplu la rulmenţi cu bile sau cu role care trebue să lucreze mult timp fără adăugare de unsoare.

Totuşi, o asemenea unsoare se poate întrebuinţa în paliere de alunecare şi în genere acolo unde schimbarea unsorii se face

Scanned with OKEN Scanner

destul de des. In cazul când unsoarea a eliminat cantităţi mici de uleiu (max. 3···5% în timpul experienţei) ea este socotită termic slab stabilă şi poate fi întrebuinţată la temperatura la care s'a făcut experienţa, numai în cazuri extreme şi în locuri de mică importanţă. Absolut nepotrivite pentru a lucra la temperatura experienţei sunt unsorile care au eliminat mult uleiu sau şi-au pierdut forma dată şi s'au topit în timpul experienţei.

Experienţa se face la temperatura considerată ca cea mai ridicată în timpul lucrului în mecanismul pentru care a fost destinată unsoarea. Dacă însă trebue să se stabilească o limită a stabilităţii termice a unsorii, fără a o raporta la condiţii anumite de lucru, atunci experienţa se face de câteva ori şi la temperaturi diferite.

Se recomandă ca prima experienţă să se facă la o temperatură cu 10° mai joasă decât temperatura de picurare a unsorii, iar următoarele determinări se fac din 10° în 10° în jos. Determinând intervalul de temperatură în care se găseşte limita stabilităţii termice, se precizează această limită prin câteva experienţe la temperaturi intermediare.

4. *Stabilitatea coloidală*

Orice sistem coloidal este predispus la schimbări în formele sale structurale şi în legăturile reciproce ale elementelor ce formează sistemul coloidal. Cu cât o unsoare este mai stabilă din punct de vedere coloidal, cu atât ea va rezista mai multă vreme sub aceeaşi formă şi nu va elimina niciuna din faze.

Pentru a determina stabilitatea la stocare a unei unsori consistente, cercetătorii sovietici au propus mai multe metode.

Una din aceste metode este următoarea: se pune o probă de unsoare într'un săculeţ făcut dintr'o reţea fină metalică. Se ţine timp de două săptămâni, apoi se stabileşte pierderea în greutate a unsorii prin scurgerea uleiului. Această metodă, afară de durata ei, nu poate da o înfăţişare reală despre înclinarea unsorii spre descompunere; ea caracterizează numai începutul unei neştabilităţi evidente.

Pentru a scoate în evidenţă înclinarea unsorii spre descompunere, trebue forţată eliberarea uleiului nelegat sau slab legat, pentru a îndepărta piedecile mecanice care stânjenesc separarea uleiului. In categoria procedeelor care ţin seamă de această condiţie, intră metodele de ultrafiltrare, filtrare la vacuum şi metoda de presiune a plonjorului. Dintre aceste metode, cea mai interesantă prin simplicitatea ei este metoda descrisă mai jos.

Scanned with OKEN Scanner

Aparatul (fig. 65) este compus dintr'o coroană cilindrică, în care se pune alt cilindru masiv. Pe fundul coroanei cilindrice în care este un mic orificiu pentru trecerea aerului, se pune o pastilă compusă din câteva rânduri de hârtie de filtru, între care se aşază proba de unsoare cântărită exact (circa 1 g). Hârtiile de filtru rotunde care vin în contact direct cu unsoarea, se gresează în prealabil cu un uleiu mineral, apoi se şterge bine pastila, se îndoaie uşor la marginile ei, se cântăreşte pe o balanţă analitică, şi se pune în aparat între bucăţile de hârtie de filtru. Deasupra se pune cilindrul plin, de aproximativ 2 kg. Unsoarea se ţine un timp determinat (dela 5 minute la o oră şi chiar mai mult) în coroana cilindrică, sub cilindrul plin. După aceea cilindrul se ia jos, se scoate pastila cu unsoare, toate cercurile din hârtie de filtru îmbibate cu lichidul eliminat din unsoare, iar însăşi pastila compusă din cele două hârtii de filtru cu proba cântărită se cântăreşte separat pe balanţa analitică. Se determină diferenţa de cântărire a pastilei înainte şi după experienţă şi se determină deci cantitatea lichidului eliminat. Cu cât unsoarea e mai puţin stabilă, cu atât se va elimina sub presiune o cantitate mai mare de lichid.

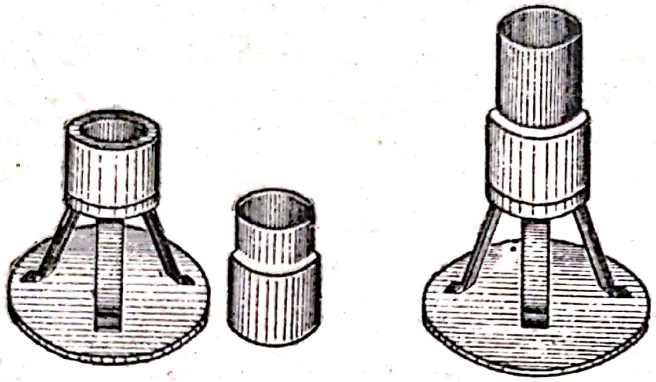


Fig. 65

Rezultatele obţinute au arătat o corespondenţă mare cu comportarea unsorilor în practică. Prin determinări cu alte metode o asemenea corespondenţă nu s'a putut obţine. Uneori la păstrarea unsorilor care dădeau un procent mare de eliminări de uleiu (sineresis), după metoda descrisă nu apăreau fenomene de separare, în timp ce la unsorile cu un indice scăzut începea o separare evidentă de uleiu.

Intr'adevăr, toate aceste cazuri se refereau la unsori cu o stabilitate mică. Pentru o apreciere mai exactă a unei tendinţe spre separare a diverselor unsori consistente se întrebuinţează în Institutul Petrolier din Moscova, o metodă, în care determinarea cu aparatul al procentului de eliminare a uleiului, se combină cu acţiunea unei puteri centrifuge. In felul acesta se caută obţinerea unei acţiuni mai uniforme asupra diferitelor ele-

mente din sistemul coloidal complex propriu unsorilor consistente.

Unsoarea de analizat se pune într'o eprubetă metalică demontabilă şi se supune unei centrifugări timp de zece ore, cu 3500···4000 ture pe minut. După aceea se determină cantitatea fazei lichide eliberate prin presare în aparatul descris, din mostrele din partea inferioară şi superioară a eprubetei. Rezultatul tipic se vede în tabela de mai jos.

După cum se vede din tabelă, această metodă permite punerea în libertate a unei cantităţi mai mari de uleiu din unsoare decât prin metoda de cercetare obişnuită cu aparatul Herschel. Din practică se ştie că unsorile fabricate pe bază de uleiuri mai puţin vâscoase şi din cele mai rafinate, sunt mai puţin stabile, chiar atunci când toate celelalte condiţiuni sunt identice.

Datele obţinute cu aparatul fără centrifugare par să nu confirme acest lucru, totuşi după centrifugare această lege iese la iveală.

TABELA XI

Denumirea unsorii	Pierderile de uleiu, în procente în proba înainte de centrifugare	Pierderile de uleiu, în procente după centrifugare	
		In stratul superior	In stratul inferior
1. Faza solidă: stearat de aluminiu. Faza lichidă: uleiu de transformator	19,4	45	41
2. Faza solidă: stearat de aluminiu. Faza lichidă: uleiu de parfumerie	20,2	38,9	44,21
3. Faza solidă: stearat de aluminiu. Faza lichidă: uleiu mineral	30,9	45,3	42,2
4. Faza solidă: stearat de aluminiu. Faza lichidă: uleiu de maşini	27,4	36,8	27,4

Comportarea practică a unsorilor arătate în tabelă a corespuns cu rezultatele experienţelor după metoda lui M. N. I. La păstrare, proba nr. 1 a eliminat uleiu înaintea celorlalte, proba nr. 2 mult mai târziu, iar proba nr. 4 n'a eliminat deloc uleiu. Pentru o apreciere cantitativă a stabilităţii coloidale a uleiurilor

Scanned with OKEN Scanner

este necesar a se face o legătură a valorii pierderilor în uleiu a probei înainte de centrifugare şi după centrifugare din stratul inferior şi superior.

Pentru găsirea legii corespunzătoare este necesar un vast material experimental. Până atunci se poate aprecia stabilitatea coloidală numai în mod calitativ folosind datele obţinute.

In legătură cu aceasta, în literatura străină din ultimii ani s'a acordat multă atenţie problemei unei metode de determinare a stabilităţii coloidale a unsorilor consistente atât în timpul păstrării, cât şi sub acţiunea încărcăturilor mari. Metode mulţumitoare, pe baza cărora să se poată face o prognoză justă despre comportarea unsorilor, totuşi nu s'au propus până în prezent.

S'au propus unele metode, ca de exemplu, menţinerea probei de unsoare timp de 7 zile la 70°C. Unsoarea care după această perioadă nu ar elimina uleiu în cantităţi apreciabile şi a cărei aciditate nu ar creşte în mod simţitor ar fi stabilă la păstrare cel puţin timp de 12 luni.

Pentru controlul stabilităţii unsorilor consistente la presiuni mari, se recomandă următoarele două metode:

1. Unsoarea se pune într'o ungătoare de compresiune în al cărei orificiu de ieşire se găseşte o altă ungătoare. Astiel se poate menţine cât de mult timp presiunea necesară în proba de analizat.

2. Pentru analiză se întrebuinţează un tub de oţel de cca 2 cm ∅ şi cca 10 cm lungime, cu capace demontabile în ambele părţi, ceea ce uşurează umplerea tubului cu unsoare. Pe unul din capace există un niplu pentru a forma legătura cu o presă de mână. După umplerea tubului cu unsoarea de analizat se înşurubează bine capacele şi cu ajutorul presei de mână se formează presiunea. Pentru umplerea tubului se poate lăsa în el şi aer, şi în acest caz se poate controla comportarea unsorii sub presiune şi în contact cu aerul.

Experienţa cu tubul şi cu ungătoarea se poate face şi în termostat la temperaturi ridicate.

In caietele de sarcini din perioada războiului, pentru unsoarea KV (T.U. NKNF 102—41) se propune metoda de mai jos pentru determinarea stabilităţii coloidale (sineresis).

Se ia un filtru de hârtie de 90 mm ∅, se gresează cu uleiu de vaselină şi se pune într'o pâlnie de sticlă cu un unghiu de 45° şi de 55 mm ∅ cu capătul şlefuit oblic. Proba medie a unsorii de analizat se amestecă în amestecătoarea Standard, întrebuinţată la determinarea penetraţiei, ridicând şi coborînd mânerul

amestecătorului de 10 ori; se ia o probă de 20 de grame și se pune pe filtrul din pâlnie. Unsoarea trebue să umple pâlnia într'o masă compactă. Pe tubul pâlniei se îmbracă un inel dintr'un tub de cauciuc al cărui diametru corespunde cu diametrul interior al eprubetei gradate din centrifugă și se pune pâlnia în această eprubetă. Pentru ușurarea ieșirii aerului din eprubetă inelul are o tăietură transversală.

Eprubeta cu pâlnia și unsoarea se pun în poziție verticală într'un stativ, totul se transportă în termostat, unde temperatura de 50°C este menținută cu exactitate de ± 2° timp de 24 ore. După acest termen, stativul cu eprubeta se scoate din termostat și după răcire se controlează volumul uleiului eliberat.

Procentul gravimetric aproximativ al uleiului eliminat se calculează după formula:

$$x = a \times 0{,}9 \times 5$$

unde a este cantitatea de uleiu eliminată în 24 ore în volum.

Diferitele cercetări pentru stabilitatea coloidală executate în T. JATIM în 1941 cu mai multe unsori întrebuințând această metodă, nu au arătat concordanță între valorile obținute pentru stabilitatea coloidală și comportarea unsorii la păstrare. Unsorile care au eliminat uleiu în timpul păstrării, în timpul experienței eliminau o cantitate mult mai mică față de cea reală, în timp ce unsorile care la o păstrare îndelungată nu dădeau semne de sineresis, în timpul experienței puneau în libertate mult mai mult uleiu.

In prezent se prelucrează o metodă unificată de determinare a stabilității coloidale.

5. *Rezistența la apă*

In URSS se întrebuințează metoda următoare: într'o eprubetă de 25 mm diametru, dintr'o sticlă albă transparentă se pune o probă de 2 g unsoare. Se toarnă apoi în eprubetă 5 cm³ de apă distilată, se închide cu un dop de plută și se agită energic timp de 3 minute. După aceea se pune eprubeta într'un stativ perfect vertical și se lasă în această poziție timp de 3 ore. Dacă în acest timp stratul de apă în jumătatea lui superioară rămâne complet limpede, atunci unsoarea se înseamnă cu gradul 1 de emulsionabilitate (nu emulsionează deloc). Dacă stratul de apă se va tulbura puțin în partea lui superioară, atunci se clasifică cu gradul 2 (aproape neemulsionabilă). Dacă stratul de apă va fi foarte turbure în partea lui superioară, dar totuși se poate ceti prin el în scris tipografic, atunci unsoarea se caracterizează cu gradul 3

(ușor emulsionabilă). Dacă însă prin partea superioară a stratului de apă nu se poate ceti nimic, unsoarea este socotită ca puternic emulsionabilă (gradul 4).

Unsorile consistente care lucrează în palierele unde pătrunde apă, aburi sau chiar aer umed trebue să fie rezistente la umezeală și să nu emulsioneze cu apă. Proba clasică de rezistență la apă se face în modul următor: o bandă de sticlă de 16 cm lungime și 1,5 cm lățime este acoperită pe una din părți, care trebue să fie mată, cu un strat de unsoare omogen, gros de 1 mm. Banda de sticlă se introduce într'un pahar cu apă distilată, astfel ca jumătate din unsoare să stea în apă și jumătate în aer. Se ține 48 ore la temperatura camerei sau 5 ore la 50° (în cazuri speciale se cere menținerea timp de 24 ore la 70···80°).

Dacă în acest timp proba de unsoare din apă este neschimbată sau acoperită doar cu un strat ușor de bule de aer, unsoarea este hidrofobă (cazul unsorilor de calciu, aluminiu și metale grele). Dacă unsoarea este acoperită cu un voal subțire albicios, dar apa din pahar rămâne limpede sau foarte slab opalescentă, unsoarea este rezistentă la apă (cazul unsorilor de sodiu care conțin grăsimi bogate în ceruri sau chiar ceruri minerale). In sfârșit, dacă unsoarea din apă este atacată adânc și apa este turbure, unsoarea este hidrofilă (cazul unsorilor de sodiu obișnuite).

Această determinare nu arată decât foarte sumar rezistența la apă a unei unsori. In mașină, unsoarea nu stă liniștită în apă; ea este frecată, amestecată cu umiditatea și s'ar putea ca unsorile ce par rezistente, să se emulsioneze repede în timpul lucrului.

6. *Punctul de aprindere*

Punctul de aprindere este temperatura la care vaporii degajați dintr'o anumită cantitate de uleiu, în amestec cu aerul,se aprind cu o flacără scurtă atunci când se apropie de ei o flacără de anumite dimensiuni.

Determinarea se face la lumină semiobscură și într'un loc lipsit de curenți de aer, în aparatul Marcusson.

Creuzetul se umple cu uleiu până la dunga roșie pentru uleiuri cu punct de aprindere probabil peste 250° și până la dunga de sus neagră, pentru toate celelalte. Creuzetul se introduce în baia de nisip, până la bordură. El trebue să stea perfect orizontal în nisip. Termometrul stă în creuzet la o distanță de 5 mm dela perete și 2 mm dela fund. Flacăra de aprindere trebue să aibă o lungime de 10 mm, un diametru de 4 mm și să ajungă la mijlocul creuzetului.

Incălzirea este astfel reglată, ca temperatura uleiului să se ridice cu 5···10° pe minut la început. Această vitesă este redusă la 3···4° pe minut, cu cât ne apropiem de punctul de aprindere al uleiului. La uleiuri care se aprind sub 250° se încep încercările 30° mai jos de punctul probabil. La uleiurile cu peste 250°, se încep cu 50° sub punctul probabil. Lampa de încălzire trebue să stea la mijlocul aparatului.

De îndată ce s'a ajuns la 30°, respectiv 50°, sub punctul probabil de aprindere, se apropie flacăra de încercare după fiecare grad de încălzire cu o vitesă potrivită, astfel ca rama port-flacării să atingă marginea creuzetului. Operațiunea de apropiere a flăcării trebue să dureze circa 1 secundă.

Temperatura la care se observă o flacără slabă și o mică explozie produsă de aprinderea gazelor degajate din uleiu, provocată de apropierea flacării de încercare, este punctul de aprindere. Incercarea trebue repetată cu un uleiu proaspăt.

Pentru unsori consistente, ca să se evite debordarea produsă din cauza apei, unsoarea se usucă mai întâi până la 130° într'un vas separat, apoi se introduce în creuzetul aparatului.

La cerere se poate face.descompunerea unsorii cu un acid mineral, separarea uleiurilor și apoi determinarea punctului de aprindere al lor.

Mai multe determinări făcute cu același material nu trebue să dea diferențe mai mari de ± 4°.

Toleranța admisă este de —5°C.

g) Proprietățile chimice și determinarea lor

1. *Stabilitatea chimică a unsorilor*

Instabilitatea coloidală poate fi provocată în primul rând de instabilitatea chimică a unsorii. Tot ce s'a arătat până acum despre valoarea proprietăților mecanice și despre stabilitatea fizică a unsorilor, se referă numai la unsorile care au un minimum de stabilitate chimică. Se socotesc chimic stabile unsorile în care schimbările chimice se produc atât de încet încât nu influențează decât într'un timp foarte îndelungat proprietățile de lucru ale unsorii. Astfel o asemenea unsoare poate să reziste în stare de repaos timp de ani, iar la lucru atât timp cât ea se găsește în locul de frecare.

Schimbările chimice în unsorile consistente se pot produce atât în faza solidă cât și în cea lichidă. Faza lichidă este în majoritatea cazurilor formată din uleiul mineral; tendința lui de oxi-

dare depinde de compoziţia lui chimică şi de gradul de rafinare. Faza solidă poate acţiona în acest proces fie ca inhibitor, fie drept catalizator. S'a observat de exemplu că procesul se produce mai repede atunci când faza solidă este un săpun decât atunci când ea este compusă din hidrocarburi. Insă schimbarea chimică în componentul solid este mult mai importantă, la unsorile care conţin săpun, decât aceea din componentul lichid.

Acizii graşi care compun săpunul pot da loc, după compoziţia lor, la diverse fenomene chimice: oxidare, polimerizare, separare de acizi graşi inferiori, care influenţează intens unsoarea şi produc formarea de pojghiţe, separare de uleiu, corodarea suprafeţelor metalice. Cu cât acizii graşi care compun săpunul au un procent mai mare de hidrocarburi cu duble legături, cu atât aceste schimbări chimice sunt mai active. De aceea se evită cu deosebire întrebuinţarea uleiurilor sicative la fabricaţia unsorilor consistente, iar cele semisicative se întrebuinţează singure numai pentru unsori inferioare. Pentru a judeca stabilitatea chimică a unei unsori, cea mai bună metodă ar fi analiza chimică comparativă a unsorii proaspete şi a aceleia supusă păstrării, în condiţiuni care să favorizeze desvoltarea proceselor chimice. Insă aceste analize presupun lucrări de lungă durată. De aceea s'au propus câteva metode mai rapide, în care procesul chimic se accelerează artificial şi se măsoară.

Una din aceste metode propusă pentru studiu se bazează pe absorpţia de oxigen la o anumită temperatură şi sub o anumită presiune. Operaţiunea se face introducând într'o bombă cu oxigen o mică probă de unsoare şi măsurând absorpţia chimică după căderea presiunii în bombă. Se determină în acelaşi timp şi durata necesară pentru aecastă absorpţie. Aparatura fiind mai greu accesibilă, s'au propus şi alte metode.

Unsoarea a cărei acizi graşi se polimerizează sau se oxidează, îşi schimbă consistenţa şi aspectul, îngroşându-se. Ingroşarea se poate măsura prin măsurarea momentului de învârtire la pornirea unui rulment umplut cu unsoare, înainte şi după oxidare.

Formarea de acizi graşi inferiori liberi în unsoare conduce la atacarea de către aceasta a suprafeţelor metalice pe care le unge. Controlând corodarea suprafeţelor metalice la durate şi temperaturi anumite, se poate avea o indicaţie calitativă asupra stabilităţii unsorii.

Deoarece instabilitatea chimică provoacă îngroşarea unsorii la suprafaţa liberă a acesteia, acolo unde agenţii chimici pot

Scanned with OKEN Scanner

acționa mai repede se formează o pojghiță. Pentru a determina tendința de formare a pojghiței s'a propus în URSS (M. N. I.) întrebuințarea unui micropenetrometru foarte sensibil, la care vasul în care se menține unsoarea timp de 72 de ore, la temperatura experienței, se poate demonta în trei părți, permițând controlarea comparativă a penetrației la suprafață și în interior.

Rezultatele obținute prin această metodă au fost comparate cu rezultatele analizei chimice a unsorii păstrate mult timp la temperaturi ridicate, și au fost în majoritatea lor concordante.

Totuși trebue ținut seama că însăși evaporarea apei sau a hidrocarburilor ușoare dintr'o unsoare poate provoca unele schimbări în suprafața ei, chiar dacă ea este chimic stabilă. O schimbare a efortului maxim la deplasare sau a frecării interioare ar da o indicație mai exactă decât micropenetrația.

Cum însă metodele pentru aceste determinări nu sunt încă perfect puse la punct, în caietele de sarcini sovietice din 1945—1946 pentru solidol și constalin, se cere următoarea probă de stabilitate calitativă: o unsoare stabilă, menținută 72 de ore la etuvă la o anumită temperatură (60° pentru solidol și 90° pentru constalin), nu trebue să prezinte separație de ulein și nici să formeze o pojghiță.

Din încercările făcute la noi în țară în practica fabricației solidolului și constalinului, s'a observat că la această probă de stabilitate nu rezistă decât unsorile cu un procent mare de acizi grași saturați. Când unsoarea este fabricată cu un procent mare de acizi nesaturați, această probă dă rezultate proaste, chiar atunci când toate celelalte condițiuni (punct de picurare, penetrație, conținut în alcalii liberi, cenușă) corespund caietului de sarcini.

2. Proba de coroziune pe plăci metalice

Cu toate că această probă nu este prevăzută în toate caietele de sarcini, ea este foarte importantă pentru a prevedea acțiunea unsorii în palier.

In URSS s'a introdus metoda de mai jos de încercarea unsorii.

Se iau două plăci metalice, una de oțel, marca 40 sau 50 după OST 7123, iar cealaltă din alamă, marca LC 59 după OST 312, cu laturile de 50 mm și grosime 3 mm șlefuite cu pânza de șmirghel 0000. Plăcile se spală într'o capsulă de porțelan cu benzină neutră și se șterg cu vată higroscopică înmuiată în alcool etilic, iar apoi se șterg cu vată până la uscare completă. Nu este recomandabil să se atingă plăcile cu mânile goale.

Plăcile curăţite şi uscate se implântă vertical în unsoarea de analizat pusă într'un cristalizator. Deasupra, unsoarea se netezeşte cu o spatulă. Cristalizatorul cu unsoare şi plăcile se lasă la temperatura camerei, pentru un timp prevăzut în caietele de sarcini. De obiceiu se prevăd 72 de ore. Pentru placa de alamă se prevede un termen mai scurt.

După sfârşitul termenelor de experimentare se scot plăcile, se pun într'o capsulă de porţelan cu un amestec de benzen şi alcool şi se scoate încet cu vată stratul superior de unsoare; pentru a îndepărta complet unsoarea de pe plăci, ele se clătesc de câteva ori cu un amestec călduţ de benzen cu alcool. Pe plăci nu trebue să rămână nici un fel de urme de coroziune vizibilă cu ochiul liber (pete sau puncte de rugină pe oţel, pete sau semne verzui pe alamă).

Uneori, după felul unsorii, placa de alamă îşi pierde luciul sau se întunecă puţin. O asemenea unsoare este socotită că nu a suportat încercarea, cu toate că în condiţiuni practice ea poate să nu provoace deteriorări sensibile metalului.

In cazurile când unsoarea poate fi folosită pentru lucru la temperaturi relativ ridicate şi atunci când o inerţie faţă de metal este absolut necesară, analiza se face la temperaturi mai ridicate, de obiceiu apropiate de cele la care unsoarea este prevăzută să lucreze. Totuşi în condiţiile de lucru obicinuite, la întrebuinţarea unsorilor care au suportat proba la temperatura ambiantă, aproape că nu se observă fenomene de coroziune, dacă unsorile sunt chimic stabile. Unsorile chimic instabile pot să nu provoace coroziunea dacă sunt folosite imediat după preparare sau după un timp limitat; după trecerea unui timp mai îndelungat, ele pot căpăta proprietăţi corozive în urma schimbărilor chimice intervenite. Unsorile având tendinţa spre schimbări chimice pot să capete uneori proprietăţi corozive foarte repede lucrând în noduri de frecare. în special atunci când regimul de temperatură al acestui nod este ridicat.

Pentru a controla tendinţa unsorii de a căpăta proprietăţi corozive, se unge un strat de 0,2 mm grosime pe o placă polizată de oţel, de dimensiuni 100/100 mm sau chiar mai mult, şi se pune într'un termostat la temperatura la care se face analiza unsorii date pentru 72 de ore. După aceea placa cu unsoare se scoate din termostat, se răceşte, se ia jos unsoarea cu o spatulă într'un borcan şi se face determinarea coroziunii, după metoda descrisă mai sus. Astfel se pot identifica numai unsorile supuse unor schimbări chimice puternice. Unsorile care au suportat proba nu pot fi socotite totuşi ca absolut lipsite de proprietatea

Scanned with OKEN Scanner

de a provoca coroziunea. O menținere mai îndelungată în termostat permite o selecționare mai bună a unsorilor cu tendință corozivă.

Analiza compoziției unsorilor consistente. In caietele de sarcini se prevăd următoarele analize pentru determinarea compoziției unsorilor consistente antifricționale:

— conținutul în apă;
— cenușa;
— grăsimea totală sau solubilitatea în benzină;
— procentul de alcalii liberi;
— procentul de acizi grași liberi;
— conținutul în săpun;
— conținutul în impurități mecanice și
— material de umplutură.

Câteodată se cer și analizele indicatoare de calitatea materiilor prime întrebuințate, însă de cele mai multe ori se consideră că acestea sunt garantate de producător.

Analizele de compoziție a unsorii sunt numai un mijloc de identificare a unei calități de marfă, ele nu dau direct proprietățile acesteia la întrebuințare. Formula stabilită prin încercări practice și fizico-mecanice este verificată prin aceste analize. După cum am mai amintit însă, cu aceleași materiale se pot obține, după conducerea procesului tehnologic și chiar când unele parametre fizice concordă, produse calitativ diferite. Deoarece însă metodele care ar indica direct proprietățile lucrătoare ale unsorii nu sunt încă complet puse la punct, caracteristicele care permit identificarea produsului sunt foarte importante.

3. *Conținutul în apă*

Determinarea conținutului în apă în unsorile consistente antifricționale se face de obiceiu după metoda următoare (Gost 1044—41).

Pentru acest scop se ia o probă de 10···20 grame unsoare, se pune într'un balon (metalic sau din sticlă Pyrex) și se toarnă 150 cm^3 xilen, benzină sau ligroină. Sub balon se aprinde un bec și se încălzește încet.

Solventul evaporându-se, antrenează și apa din unsoare; răcindu-se într'un refrigerent descendent, totul se scurge într'un receptor, unde apa fiind mai grea, se depune la fund, iar solventul mai ușor se adună la suprafață și prin tubul lateral se întoarce în balon. Când volumul apei în receptor nu mai crește și când stratul superior al solventului devine complet limpede, distilarea

Scanned with OKEN Scanner

se opreşte. Pentru a calcula procentul în greutate al conţinutului de apă al unsorii consistente, volumul obţinut experimental se raportează la greutatea probei. Pentru a evita spumarea se adaugă în balon bucăţele de plăci poroase sau 1···2% oleină.

Aparatul ASTM este bazat pe acelaşi principiu, însă refrigerentul este ascendent şi situat deasupra unui tub receptor în formă de H în care conţinutul de apă se citeşte direct şi se raportează la 100 g unsoare.

In funcţie de natura coloidală a unsorii, apa în cea mai mare parte poate fi sau o impuritate mecanică sau un element structural. In acest din urmă caz, tot în funcţie de natura coloidală, apa poate să influenţeze în bine sau în rău proprietăţile mecanice ale unsorilor consistente.

In unsorile conţinând săpunuri hidrofile ca fază solidă, conţinutul în apă trebue să fie minim în majoritatea cazurilor şi de aceea în caietele de sarcini corespunzătoare se prevede sau lipsa completă sau o cantitate infimă, urme. Cu creşterea conţinutului de apă — după cum s'a văzut mai sus — unsoarea trece în stare de emulsie de gradul 1, proprietăţile ei mecanice deosebindu-se fundamental de acelea ale unsorilor cu un conţinut infim de apă în faza solidă hidrofilă.

In unsorile cu o structură emulsionată, apa este un element structural al unsorii şi influenţează în mod direct asupra valorilor constantelor ei fizico-chimice. De aceea este foarte important controlul reglementării conţinutului de apă.

Intr'un număr mare de unsori consistente (ca de exemplu în solidolurile obişnuite), cea mai mare parte din apă nu formează elementul structural, ci e reţinută doar în mod mecanic în unsoare, datorită plasticităţii acesteia.

Prin îndepărtarea apei reţinute în mod mecanic nu se provoacă schimbări în proprietăţile fizico-chimice. In aceste cazuri, limitarea conţinutului de apă, prevăzută în caietele de sarcini, are ca scop să dea consumatorului o garanţie că el a cumpărat unsoare şi nu apă. Totuşi excese mari de apă pot fi dăunătoare, ca oricare altă impuritate mecanică, căci apa nelegată poate cauza coroziunea; afară de aceasta apa îngheţând la temperatură joasă, poate influenţa în rău proprietăţile mecanice ale unsorii.

4. *Conţinutul în cenuşă*

Se cântăreşte o probă de unsoare de 2···5 g într'un creuzet de platină sau porţelan pus pe o sită de asbest şi se încălzeşte încet pentru a împiedeca aprinderea vaporilor de uleiu. După ce rămâne în creuzet numai un reziduu de cărbune, se pune pe un

Scanned with OKEN Scanner

triunghiu de porțelan și se calcinează la roșu până la ardere completă. Creuzetul răcit se cântărește și calcinarea, răcirea și cântărirea se repetă de atâtea ori până ce se obține o greutate constantă. Conținutul gravimetric procentual al cenușii se calculează în raport cu greutatea probei luate.

Determinarea conținutului de cenușă permite să se stabilească cantitatea componenților anorganici din unsorile consistente. Aceștia pot fi metale ale sărurilor (săpun) care intră în compoziția unsorii, radicali liberi, diverse materiale de umplutură anorganice și impurități mecanice.

După determinarea procentului de cenușă, aceasta poate servi la controlul bazei care intră în fabricația unsorii respective cât și a procentului de impurități (fier, bioxid de siliciu, etc.) sau substanțe de umplutură pe care le conține materialul. Ce nușa se disolvă în apă sau la nevoie într'un acid mineral și în soluție se determină (după regulile analizei anorganice) metalele și eventual bioxidul de siliciu, iar dacă unsoarea conține substanțe de umplutură, ceilalți anioni.

La unsorile fără materiale de umplutură, toleranța la cenușă este de ± 0,5%, la cele cu materiale de umplutură 2%.

5. *Conținutul în material de umplutură sau impurități mecanice*

In general acestea se determină mai simplu decât în cenușă prin descompunerea cu acid clorhidric diluat a unsorii (10···20 g) în substanțe solubile în solvenți organici și substanțe solubile în apă. Umpluturile care nu se descompun la rândul lor cu acid clorhidric, rămân nedisolvate și se determină prin filtrarea ambelor soluții (benzenică și apoasă), peste un filtru cantitativ uscat și cântărit. După filtrarea soluției apoase se spală filtrul, mai întâi cu alcool de 96°, apoi se diluează soluția benzenică cu o cantitate egală de amestec benzen + alcool și se filtrează la cald. După filtrarea soluției benzenice, filtrul se spală cu amestec de benzen-alcool cald până când nu mai există urme de uleiu mineral pe filtru. Apoi filtrul se spală cu apă fierbinte plus alcool, se usucă la 105···110° și se cântărește.

Desavantajul acestei metode este că substanțele de umplutură sau impuritățile mecanice, care se descompun cu acid clorhidric, nu se vor regăsi pe filtru. Astfel carbonatul de calciu, creta, varul nestins fierul nu se vor putea determina prin această metodă. Când varul, care se întrebuințează pentru fabricarea unsorilor, este de o mare puritate chimică (99% oxid de calciu) impuritățile mecanice ca cele de mai sus vor fi puține, metoda rămânând astfel valabilă.

Scanned with OKEN Scanner

In URSS s'a propus metoda de mai jos pentru determinarea impurităţilor şi a materialului de umplutură.

Se ia o probă de 10 grame unsoare (care se cântăreşte într'un balon conic cu exactitate până la 0,01 g), se toarnă 200 cm^3 amestec benzen-alcool (4:1) şi se fierbe cu un refrigerent ascendent până la disolvare completă. La un conţinut mare de săpun în unsoare (peste 18%) se ia o probă de numai 5 g, iar amestecul alcool-benzen 250 cm^3.

Soluţia fierbinte se filtrează printr'o pâlnie încălzită. Hârtia de filtru se taie aşa fel ca filtrul inferior să aibă diametrul fundului pâlniei lui Büchner, iar cel superior să se îndoaie cu 3···4 mm pe pereţii pâlniei de sus. Filtrele se spală pentru degresare cu eter sulfuric şi se usucă în termostat la 105°C într'un borcan fără capac până la greutate constantă.

Soluţia fierbinte se toarnă în pâlnie încet, cu o baghetă de sticlă, urmărind ca vitesa de umplere a pâlniei să fie egală cu vitesa filtrării şi ca înălţimea soluţiei în pâlnie să nu treacă de marginile îndoite ale hârtiei de filtru. După ce toată soluţia s'a filtrat, balonul, pâlnia şi filtrul se spală cu o soluţie fierbinte de alcool-benzen, până când dispar toate petele grase de pe filtru.

Filtrele scoase încet din pâlnie se usucă până la greutate constantă la 105°C, se răcesc şi se cântăresc pe o balanţă analitică, cu o exactitate până la 0,0003 g. Plusul de greutate a filtrului, în procente, faţă de greutatea probei luate, dă procentul de impurităţi mecanice din unsoare.

In Institutul Petrolier din Moscova, la determinarea impurităţilor mecanice în unsoare, conţinând săpunuri de calciu, se întrebuinţează ca solvent un amestec de alcool izoamilic şi benzen, iar la analizarea unsorilor cu săpunuri de sodiu, un amestec de eter şi alcool. Astfel, săpunurile se spală mai uşor şi rezultatele sunt mai exacte.

Adeseori la determinarea impurităţilor la unsorile consistente, printre aceste impurităţi se găsesc şi substanţe de natură organică, ca de exemplu cărbune, carboizi ai uleiurilor minerale şi substanţe albuminoase, ce se găsesc în cantităţi infime în uleiurile vegetale care servesc la prepararea unsorilor. Aceste impurităţi mecanice de natură organică nu influenţează în mod real asupra calităţii unsorii, dacă nu se găsesc în cantităţi apreciabile.

De aceea se recomandă, uneori, să se ardă impurităţile mecanice eliberate (la fel cum se face pentru determinarea cenuşei) şi astfel se stabileşte conţinutul în impurităţi mecanice anorganice, care sunt de fapt elementele dăunătoare ale unsorii.

Scanned with OKEN Scanner

Trebue să se aibă în vedere că toate impurităţile, indiferent de natura lor, pot influenţa în rău asupra stabilităţii chimice a unsorii.

Impurităţile mecanice se găsesc în unsoare, fie din cauza proastei calităţi a varului, fie în urma neglijenţei în fabricaţie: proasta filtrare a varului prin site insuficient de fine, neglijenţă în timpul fabricaţiei prin pătrunderea murdăriei şi a prafului în unsoare, sau întrebuinţarea de vase şi butoaie ruginite pentru depozitarea grăsimilor sau a unsorii fabricate.

Impurităţile mecanice sunt foarte periculoase în unsorile consistente, mult mai periculoase decât în uleiuri. Un uleiu se poate filtra înainte de a ajunge la locul de ungere, pe când o unsoare prin însăşi structura ei, aduce aceste impurităţi până la suprafeţele în frecare, unde pot provoca uzură şi avarii serioase.

In ceea ce priveşte substanţele de umplutură, ele sunt introduse în unsoare în scopurile cele mai felurite. De exemplu, uneori se întrebuinţează pentru rulmenţii fierbinţi ai cuptoarelor de ciment şi mori, aşa numite unsori textile care reprezintă un amestec dintr'o unsoare cu un punct de topire ridicat, cu fibre textile (scame); rolul acestora este de a micşora consumul de unsoare. Pentru ca firele să nu intre în spaţiul dintre suprafeţele în frecare, ele sunt reţinute prin garnituri speciale, de cele mai multe ori din şnur de asbest, iar unsoarea puţin topită unge axa.

Dese ori se introduce în unsoare grafit, care depunându-se pe suprafeţele în frecare, netezeşte cele mai mici neregularităţi. Grafitul măreşte înrudirea între metal şi unsorile cu hidrocarburi şi datorită acestui lucru se îmbunătăţesc condiţiile de lucru ale acestora.

Grafitul are prin el însuşi proprietăţi de ungere. Structura cristalină lamelară a grafitului îi dă proprietăţi unguente speciale. Adăugându-l la unsorile care pot fi stoarse afară în timpul lucrului, se pot asigura într'o oarecare măsură mecanismele de gripare, atât în momentele de pornire cât şi în celelalte momente grele ale lucrului.

Intrebuinţarea materialelor de umplutură cu talc, cretă, etc. este uneori permisă, dar numai la unsorile cele mai ieftine, de tipul unsorii de căruţă, având ca scop ieftinirea produsului. In URSS întrebuinţarea acestor substanţe de umplutură nu este menţionată în caietele de sarcini.

In literatura străină se întâlneşte uneori indicaţia de a se folosi ca material de umplutură mica fin măcinată, care la încăr-

cătură mare se pare că îmbunătățește proprietățile mecanice ale unsorii. Este posibil că stratificația micei ușurează condițiile de alunecare, însă ea nu are calități de material de uns. Adeseori se introduce oxidul de zinc în unsoare. Se socotește de obiceiu că oxidul de zinc se introduce numai pentru îmbunătățirea colorii unsorilor. Totuși cercetările făcute în acest domeniu au arătat că el dă unsorii oarecari proprietăți specifice. Astfel, oxidul de zinc micșorează afinitatea la umezeală a unsorilor care conțin săpunuri hidrofile ca fază solidă, mărește proprietățile de prezervare a unsorilor cu săpun și micșorează tixotropia, făcând unsorile mecanic mai stabile. Prin urmare, oxidul de zinc nu este o impuritate mecanică inertă și influența lui asupra proprietăților lucrătoare ale unsorii trebue să fie supusă unui studiu mai amănunțit.

Nu se poate deduce încă dacă oxidul de zinc are într'adevăr proprietăți de material de uns sau dacă efectul este numai de a separa cele două suprafețe metalice printr'un produs al cărui coeficient de frecare este mai mic decât acela al suprafețelor metalice.

6. *Conținutul alcalii libere*

In ultimii ani s'a reglementat din ce în ce mai mult conținutul în alcalii libere. Un exces de alcalii față de cantitatea necesară saponificării complete a acizilor grași este dăunător stabilității unsorii, dându-i o tendință marcată spre coagularea săpunului și separarea uleiului. Atâta timp cât unsorile se fierbeau numai în vase deschise, excesul de alcalii era de cele mai multe ori necesar pentru fabricație. El se neutraliza câteodată la sfârșitul operației cu oleină, dar de cele mai multe ori rămânea ca atare. Fierberea în autoclave a unsorilor permite saponificarea grăsimilor cu cantitatea teoretică sau aproape teoretică de alcalii, așa că astăzi există posibilitatea de a evita acest exces și cele mai multe caiete de sarcini cer acum o neutralitate cât mai accentuată a unsorilor (max. 0,15% NaOH liber).

Determinarea procentului de alcalii libere se face în felul următor: o probă de 1···2 g de unsoare se disolvă la cald într'un amestec de 30 cm^3 eter de petrol și 20 cm^3 alcool etilic de 60%. După răcire, se adaugă la conținutul balonului câteva picături de fenolftaleină. Dacă după câteva secunde de repaos stratul de alcool se colorează, atunci soluția se titrează cu acid clorhidric n/10 până dispare coloraţia roz.

Sunt unele unsori emulsionate, făcute la semicald și întrebuințate în mașini mai puțin fine sau la osii de căruțe sau va-

Scanned with OKEN Scanner

goane de marfă, unde se mai admite și astăzi în unele țări un procent mare de alcalii libere, care de obiceiu se găsesc în faza interioară și nu vin în contact direct cu metalul.

7. *Conținutul în acizi grași liberi*

Cele spuse mai sus despre fabricație pentru procentul de alcalii libere este valabil și pentru acizii grași liberi. Ei pot proveni dintr'o saponificare necompletă în prezența cantității suficiente de alcalii sau dintr'un minus de alcalii. In primul caz ei se vor saponifica în timp și caracteristicele unsorii vor fi schimbate; în al doilea caz ei vor rămâne sub această formă în unsoare. Acizii grași sunt peptizanți și prezența lor micșorează consistența produsului. Unii producători întrebuințează variațiile de alcalinitate și aciditate liberă pentru a varia consistența. Insă prin alegerea grăsimilor adecvate unei anumite consistențe, precum și prin variația procentului de săpun, se poate regla consistența cerută, menținând neutralitatea unsorii.

Determinarea se face în același mod ca la determinarea procentului de alcalii libere; dacă soluția alcoolică nu se colorează cu fenolftaleină, există acizi grași liberi și soluția se titrează cu hidroxid de potasiu alcoolic n/10, până la neutralitate. Când acizii grași din săpun nu sunt identificați, se ia drept cifră de aciditate aceea a acidului oleic. Dacă se cunoaște natura acizilor grași din săpun, se ia cifra de aciditate respectivă.

8. *Conținutul în săpun*

Calculul săpunului se face pornindu-se dela determinarea conținutului total de acizi organici, de acizi organici liberi și al acelora legați în săpun. Acest calcul se aplică la determinarea procentului de săpun introdus în unsoare la prepararea ei.

Calculul se întrebuințează și la probele de recepție precum și în cazuri de arbitraj.

Procentul de săpun se calculează după conținutul procentual al acizilor organici din săpun și după baza de săpun găsită la analiza cenușei. Dacă în cenușă s'a constatat prezența mai multor baze, calculul se face după baza care predomină, specificându-se baza după care s'a făcut calculul.

Calculul cantității de săpun se face după formula:

$$\% \text{ săpun} = \frac{56\,110 + Ac\,(E-1)}{56\,110} \cdot (A-B)$$

în care:

E = echivalentul metalului, care pentru sodiu este 23, pentru calciu 20 și pentru aluminiu 9.

Ac = indicele de aciditate al acizilor organici care au fost reperați.

A = procentul cantității totale de acizi organici.

B = procentul cantității acizilor organici liberi.

9. *Grăsimea totală*

Grăsimea totală reprezintă uleiul mineral plus acizii grași liberi, plus acizii grași sub formă de săpun, plus grăsimea neutră (nesaponificată). Se determină tratând 5 g unsoare cu 50 cm³ eter sau eter de petrol și 5 cm³ acid clorhidric diluat și se fierbe în balon cu refrigerent ascendent până ce soluțiile devin limpezi. Se despart cele două straturi, se spală în pâlnia de separație, soluția apoasă cu eter și cea eterică cu apă, apoi se reunesc toate soluțiile eterice, se distilă eterul, grăsimea obținută se usucă la 105° la etuvă și se cântărește.

Determinând cantitatea totală a acizilor organici în unsoare, se poate controla exactitatea rețetei și bunul mers al procesului tehnologic, în stadiul saponificării. Scăzând din conținutul total al acizilor organici procentul celor liberi, se poate calcula, după cantitatea acizilor legați, procentul de săpun din unsoare.

Conținutul total al acizilor organici se poate determina titrimetric sau gravimetric.

Se descompun 10···20 g unsoare tratată cu eter de petrol, cu 5···10 cm³ acid clorhidric diluat la 50 cm³; dacă după un timp de agitație se mai află unsoare nedescompusă, se mai adaugă acid clorhidric diluat până la disolvare completă, stratul inferior apos se trece într'o altă pâlnie de separare, iar stratul superior de eter de petrol se spală până la reacție neutră. In cazul formării unei emulsii, spălarea cu apă distilată se înlocuește prin spălarea cu o soluție neutră saturată de sare de bucătărie; apele de spălare se adaugă la soluția apoasă (obținută prin filtrare), care se spală apoi de două ori cu eter de petrol sau benzină ușoară (câte 20 cm³). Eterul de petrol sau benzina de spălare se adună la soluția de eter sau benzină. La determinarea după metoda titrimetrică, soluția de eter sau benzină se titrează într'o fiolă conică cu o soluție alcoolică de KOH n/2 în prezența fenolftaleinei, până la apariția coloratiei slab roz. Calculul se face la acid oleic.

Scanned with OKEN Scanner

La determinarea gravimetrică, se adaugă la soluția de eter sau benzină 1–2 picături de fenolftaleină, o cantitate mică de alcool de 96° și apoi se adaugă, agitând, o soluție de KOH n/2 până la apariția reacției alcaline.

Dacă nu se produce o separație vizibilă de straturi, atunci se adaugă apă distilată la amestecul din pâlnia de separare, până la formarea straturilor. Stratul inferior alcoolic se trece într'o altă pâlnie de separare, iar stratul superior se spală de trei ori cu câte 30 cm³ alcool neutral de 60%. Soluțiile alcoolice de spălare se adaugă la soluția totală alcoolică care se spală de două ori cu 25 cm³ eter de petrol sau benzină.

Soluția alcoolică se trece într'o capsulă de porțelan și se evaporă la uscare. La reziduul de săpun se adaugă 50 cm³ soluție de acid clorhidric 10% și capsula se încălzește încet până ce stratul superior devine limpede. Conținutul capsulei se toarnă într'o pâlnie de separare, se spală bine capsula cu apă fierbinte care se toarnă în pâlnia de separare și după răcire se extrage de două ori cu 50 și 25 cm³ eter sulfuric.

Distilatele de eter se pun într'o pâlnie de separare și se spală de două ori cu apă distilată (câte 20 cm³).

Apele de spălare se separă, iar soluția de eter se trece într'un creuzet, cântărit pe o balanță analitică, sau într'un cristalizor și se evaporă complet eterul. La reziduul de acizi se adaugă 5 cm³ alcool de 96% și se încălzește. Creuzetul cu acizii separați se ține timp de o oră în etuvă, la 100°, și apoi se cântărește, repetând operațiunea până la greutate constantă.

10. *Conținutul de grăsimi libere*

Grăsimile libere se pot găsi în unsorile consistente în urma unei saponificări incomplete, sau în urma unei introduceri speciale, ca în cazul unsorilor pentru încărcături foarte mari.

Determinarea conținutului lor urmărește două scopuri. La fabricile producătoare de unsoare, aceasta dă posibilitatea de a controla dacă acizii saponificabili au fost întrebuințați complet. In cazurile când grăsimile sunt introduse în mod special, ele au ca scop să mărească proprietățile unguente ale unsorii (onctuozitatea), căci esterii superiori ai acizilor grași, din care sunt compuse grăsimile, au foarte mare activitate de suprafață. In aceste cazuri, determinând conținutul de grăsimi libere, putem să ne facem o părere indirectă despre capacitatea unsorii de a putea lucra cu încărcături mărite și în genere în condițiuni grele.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea conținutului de grăsimi libere nu se prevede de obiceiu în OST-uri. In URSS nu există unsori pentru care, după OST s'ar stabili o prezență obligatorie a grăsimilor libere.

In cazurile când această determinare trebue totuși făcută, ea se execută în felul următor: se iau 10 g unsoare cântărită într'o capsulă de porțelan sau într'o fiolă conică, cu o exactitate de 0,1 g, și se adaugă 50 cm^3 soluție de HCl 10%. Conținutul fiolei sau a capsulei se amestecă, încălzind slab, până ce se disolvă toate bucățile de săpun și stratul superior devine transparent. Se lasă să se răcească, se adaugă 50 cm^3 eter de petrol și se trece tot conținutul într'o pâlnie de separare. Fiola sau capsula se spală de câteva ori cu eter de petrol, apoi cu apă distilată, tot printr'o pâlnie de separare. Soluția se filtrează cu ajutorul unei trompe de apă printr'o pâlnie Büchner. Filtratul se întoarce în pâlnia de separare. Reziduul de pe filtru, ca și fiola, se spală cu eter de petrol și apoi cu apă distilată și toate lichidele de spălare se pun iarăși în pâlnia de separare. Stratul apos inferior se trece într'o altă pâlnie de separare, se spală de 4 ori cu eter de petrol și soluțiile eterice de spălare se pun în pâlnie cu soluția eterică. La această soluție se adaugă 2···3 picături de fenolftaleină, 10···20 cm^3 alcool de 60% și o soluție alcoolică de KOH 0,5*n*, până la apariția reacției alcaline.

Stratul alcoolic inferior se trece într'o altă pâlnie de separare, iar stratul superior eteric se spală cu alcool de 60% până la dispariția coloraţiunii roz în apele de spălare. Soluțiile alcoolice de spălare se adaugă la soluția generală alcoolică, care apoi se spală cu eter de petrol până când stratul eteric nu se mai colorează. Eterul de petrol dela spălare se adaugă soluției totale eterice.

Eterul de petrol se distilă, iar reziduul din balon conținând uleiul mineral și grăsimile nesaponificate se usucă în etuvă, la 80···85°C până ce dispar toate urmele de eter. Apoi se adaugă 20 cm^3 soluție alcoolică de KOH 0,1*n* și 2···3 picături de fenolftaleină.

Conținutul din balon se fierbe o oră și jumătate, cu un refrigerent ascendent, urmărindu-se ca soluția să fie tot timpul colorată. In caz contrar, se adaugă încă 20 cm^3 de KOH. După aceea, alcaliile care n'au intrat în reacție, se titrează cu o soluție de HCl 0,1 *n*. După cantitatea de alcalii care au fost întrebuințate pentru saponificare, se calculează cantitatea grăsimilor nesaponificate din unsoare, luând o cifră de saponificare a grăsimii egală cu 190.

Scanned with OKEN Scanner

In cazurile când unsoarea conține săpunuri ale oxiacizilor (de exemplu unsorile cu uleiu de ricin sau acizi de petrol sintetici) în loc de eter de petrol, se întrebuințează un amestec de eter de petrol și de eter sulfuric (2:1).

11. *Determinarea gravimetrică a uleiurilor minerale în unsori*

Metoda se bazează pe faptul că săpunurile sunt greu solubile în acetonă și că uleiurile minerale sunt ușor solubile în acest solvent.

O cantitate exact cântărită, 20 g de unsoare, este extrasă în Soxhlet cu acetonă, care a fost în prealabil uscată cu clorură de calciu. Clorura de calciu trebue să lege apa din acetonă și prin aceasta să facă săpunul mai greu solubil.

Partea insolubilă, după împrejurări, poate să mai conțină și uleiu mineral mai vâscos; acesta din urmă trebue extras cu un amestec de trei părți acetonă și o parte benzină ușoară.

Partea insolubilă conține acum numai săpun și puține substanțe anorganice (var, grafit, materiale de umplutură). Săpunul se separă de aceste materiale prin fierbere cu un amestec fierbinte de benzină-alcool în proporția de 8:2.

Dacă eventual se disolvă o parte din săpun în acetonă, aceasta se determină în cenușa făcută asupra soluției de săpun în acetonă și se calculează astfel: la 1 g oxid de calciu din cenușă corespund cca 11,4 g săpun de calciu.

Grăsimea nesaponificată și nesaponificabilă, adică uleiul neutral și uleiul mineral din soluția de acetonă obținută mai sus, se determină prin distilarea soluției și cântărirea reziduului.

Prin determinarea indicelui de saponificare a reziduului se constată conținutul în grăsime saponificabilă care se calculează la cantitatea de unsoare pusă la analiză. Restul este uleiul mineral.

Unsorile consistente conțin de obiceiu 75···85% uleiu mineral.

Dacă se admite ca indice de saponificare mediu al grăsimilor 185, la acest indice corespund 100% grăsimi.

Fie a indicele de saponificare al amestecului de uleiu mineral și uleiu neutru și x procentul de uleiu neutru

$$x = \frac{a \cdot 100}{185}$$

Procentul de uleiu mineral va fi $(100 - x)\,\%$.

Scanned with OKEN Scanner

B; PROPRIETĂȚILE UNSORILOR DE PROTECȚIE

Unsorile de protecție trebue să apere suprafețele unse de orice coroziune prin umiditate; de aceea materialul de protecție trebue să formeze un film omogen, fără pori, inatacabil de umiditate și alți agenți, foarte aderent. Unsorile ce se întrebuințează în general sunt sub formă de pastă și nu au efect decât dacă suprafața pe care sunt unse a fost mai întâi bine curățită de murdărie sau umiditate.

Unsorile de protecție sunt de mult cunoscute și pentru ele există caiete de sarcini detailate. In majoritatea acestor caiete de sarcini însă nu s'au prevăzut până acum metode de control care să se refere direct la proprietățile de prezervare ale unsorilor de protecție; majoritatea standardurilor se referă numai la materialele și formula de întrebuințat.

a) Capacitatea de protecție

In URSS s'a prevăzut următoarea metodă pentru determinarea capacității de protecție: se iau două plăci metalice, pătrate, cu laturile de 50 mm și grosimea de 8 mm dintr'un metal al cărui marcă se stabilește în standardurile pentru fiecare unsoare sau prin înțelegere între consumator și furnizor.

Plăcile se spală atent, într'o capsulă de porțelan, cu eter de petrol sau benzină și se șterg cu vată hidrofilă înmuiată în alcool etilic și apoi cu altă vată curată, până la uscare completă. Pentru convingerea că nu mai există pe ele nicio urmă de rugină, fire sau alte impurități, plăcile se controlează cu lupa.

In cazul când se constată vreo murdărie, se repetă spălarea. Dacă se văd urme de rugină, plăcile se aruncă la rebut. Dacă plăcile au mici adâncituri sau puncte, ele se înconjoară cu un mic cerc (de diametru max. 1 mm) făcut cu un ac. In timpul spălării, uscării și controlului, plăcile se țin lateral cu hârtie de filtru, și în nici un caz nu este admis să fie atinse cu mânile goale.

Una din plăcile de analizat se plasează orizontal, iar cealaltă vertical.

Pe placa verticală se pune 0,6 g unsoare de analizat, începând cu una din suprafețe. Menținând placa în această poziție cu ajutorul hârtiei de filtru, de un colț, unsoarea se întinde cu o baghetă de sticlă pe toată suprafața. Se caută ca stratul întins să fie cât mai uniform având cca 0,2 mm grosime, ceea ce co-

Scanned with OKEN Scanner

respunde tocmai unei probe de cca 0,6 g pentru toată suprafața. Totuși colțul superior al plăcii, prevăzut cu un mic orificiu, rămâne neacoperit. După ce s'a acoperit placa bine pe o parte, se repetă operația și pentru cealaltă parte ca și pentru muchii.

Pe placa culcată orizontal unsoarea se întinde în același mod, dar numai pe o parte, având un strat de cca 1 mm grosime, ceea ce corespunde unei probe de 3 g.

Plăcile cu unsoare astfel preparate se pun într'un exicator, cea orizontală direct pe placa de sticlă cu partea unsă spre exterior, cea verticală se atârnă cu un cârlig de carcasa de sticlă a exicatorului. Intr'un singur exicator se plasează cel mult 4 plăci orizontale și 4 plăci verticale. Pe fundul exicatorului se pune un strat de apă, se acopere cu un capac și se menține într'o încăpere cu o temperatură ambiantă de 16···20° un timp prevăzut în caietele de sarcini (schimbările de temperatură nu trebue să fie brusce și nu trebue să treacă de limitele date).

După ce s'a scurs timpul prevăzut, plăcile se scot consecutiv din exicator, se pun într'o capsulă de porțelan cu un amestec cald de alcool-benzen și se îndepărtează complet unsoarea ștergând ușor plăcile cu vată higroscopică.

Plăcile spălate se scot din capsulă, se șterg cu vată higroscopică și se studiază cu ochiul liber.

Pe plăci nu trebue să se vadă nici un fel de urme, pete, semne de rugină (puncte), înverziri sau întunecări ale metalului (pe plăcile de cupru sau alamă).

Pe placa verticală semnele de coroziune se caută pe părțile laterale la distanța de 1 mm de muchie și de orificiu. Nu se iau în seamă punctele încercuite cu acul. Pe placa orizontală, suprafața exterioară nu se controlează.

Nu se admite formarea de crăpături mai largi de 1 mm în stratul unsorii și alunecarea acestui strat de pe suprafața plăcii.

In cazul când se observă urme de coroziune numai pe una din plăci, experiența se repetă. Dacă urmele de coroziune se ivesc iarăși, chiar numai pe una din plăci, unsoarea se dă la rebut.

Determinarea descrisă mai sus permite să se constate că unsoarea dată are proprietăți de prezervare, ea nu dă însă posibilitatea de a aprecia cantitativ această proprietate și de a putea compara diferitele unsori între ele, tocmai din punctul de vedere al acestei proprietăți. Dacă se continuă experiența și se lasă plăcile în exicator, pentru un timp mai îndelungat, atunci pentru unele unsori, la care după 30 de zile, conform prevederilor standardului, nu apar semne de coroziune, ele pot apărea tocmai

Scanned with OKEN Scanner

în a 31-a zi, iar pentru altele nu apar încă timp de multe luni. Probabil că din acest punct de vedere această din urmă unsoare este mai bună decât prima, totuși în determinarea standard acest lucru nu se poate evidenția.

O analiză care să dureze 30 de zile este extrem de incomodă și adesea imposibilă. Multe fabrici care se servesc de unsorile de protecție, nu au totdeauna rezerve mari (chiar pentru o lună întreagă) și deci de multe ori trebue să folosească o unsoare fără un control prealabil. In fabricile producătoare de unsoare, o asemenea analiză cere să se păstreze unsoarea fabricată timp de o lună, până când se termină proba.

Astfel se fac uneori determinări la temperaturi mai ridicate și atunci încep, sub unsoare, fenomene de coroziune, chiar după câteva zile. In alte cazuri determinarea se face în exicator într'un mediu puternic oxidant, de exemplu în vapori de apă regală. Totuși astfel de determinări dau rezultate și mai diferite de comportare practică a unsorii decât rezultatele obținute prin metoda standard într'un mediu de vapori de apă.

Proprietatea de protecție a unei unsori este în mare măsură în legătură cu structura ei, care se schimbă adânc prin ridicarea temperaturii. De aceea determinările la temperatură ridicată nu sunt indicative pentru comportarea unei unsori la temperatură obișnuită. Mediile puternic oxidante, care un au loc în mod practic, produc și ele schimbări structurale și chimice în unsoare, dând naștere la condiții de lucru principial deosebite de cele la care sunt supuse în practică.

Pentru a aprecia în mod just capacitatea de protecție a unei unsori, trebue să se analizeze care sunt proprietățile fizico-chimice ce condiționează această capacitate.

S'a văzut mai sus că un film de protecție trebue să fie:

1) aderent;

2) omogen, fără pori, să nu lase să difuzeze umiditatea sau alt lichid coroziv;

3) să fie rezistent la temperaturi joase, să nu crape;

4) să nu conțină substanțe care ar putea provoca coroziunea, adică să fie chimic și coloidal stabil; în unele cazuri speciale se cere chiar ca unsoarea de protecție să conțină anumite proprietăți neutralizatoare

b) Determinarea rezistenței la difuzie a agenților corozivi

Determinarea se face în URSS prin următoarea metodă (*M. N. I.*): se întrebuințează un aparat special, *difuziometrul*. compus dintr'un borcănaș cu capac șlefuit și o pâlnie șlefuită

și ea și care se pune în borcan în locul capacului, în timpul analizei. Marginea superioară a pâlniei are un șanț în care se prind niște capace metalice și se ung bine cu o unsoare-tip. Capacele metalice de grosimi diferite sunt prevăzute cu niște site metalice fine, sudate de partea lor inferioară.

Înainte de analiză se pune pe sită unsoarea de analizat, a cărei grosime se reglează prin grosimea capacelor metalice. Unsoarea se netezește cu o spatulă sau un cuțit. Înainte de a începe analiza, borcănașul gol și capacul gol se cântăresc pe o balanță analitică, apoi se pune 1 g anhidridă fosforică cântărită pe balanța analitică în borcănaș, cu capacul bine închis. Se transportă totul într'o atmosferă uscată, se înlocuește repede capacul cu pâlnia acoperită cu capac metalic. In pâlnie se pune sita cu unsoarea de analizat.

Difuziometrul astfel montat se pune într'un exicator pe fundul căruia s'a turnat în prealabil apă de 10 mm înălțime. Exicatorul bine închis se pune într'un termostat unde se ține un timp determinat la temperatura analizei.

Paralel se pune o probă etalon. Pentru aceasta, pe capacul cu sită metalică se pune un capac plin și se unge cu unsoarea tip. După o durată stabilită, se scoate difuziometrul din exicator, se înlocuesc repede pâlniile cu capacele borcănașelor; borcănașele se aduc la temperatura camerei și se cântăresc la balanța analitică. Schimbările conform experienței etalon arată cantitatea de vapori de apă care au difuzat în borcănaș prin stratul de unsoare și care a fost absorbită de anhidrida fosforică.

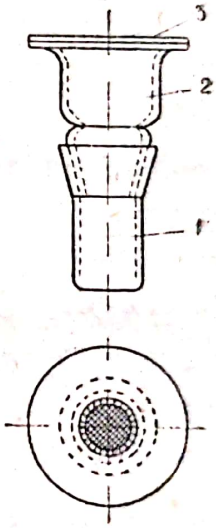


Fig. 66
Difuziometru

Exactitatea metodei depinde de șlefuirea părților aparatului și de atenția cu care s'a uns cu unsoarea tip. Când experiența se face cu multă atenție, se obține o mare concordanță în rezultate. Pentru experimentarea difuziei prin straturi subțiri sunt suficiente 48 de ore; pentru determinarea cu straturi mai groase se cere un interval de timp mai mare.

Această metodă, cerând o atenție extremă, este recomandată numai pentru laboratoarele care au oameni experimentați, însă dă rezultate mai exacte pentru aprecierea rezistenței la difuzie a unsorilor decât alte metode experimentale mult mai simple.

Scanned with OKEN Scanner

Printre acestea din urmă se dă ca exemplu metoda în care se ia o placă de cupru, se acopere cu un strat de unsoare și se pune într'o atmosferă saturată cu vapori de amoniac. Pătrunderea amoniacului prin stratul de unsoare provoacă o întunecare a acestuia sau apariția unor pete sau puncte închise. Principalul inconvenient al metodei constă în aceea că amoniacul nu este un gaz inert și deci poate intra în reacție cu componenții acizi ai unsorii care, chiar în cantități minime, se pot găsi totuși într'o unsoare cu o reacție neutră, imediat după fabricație.

Conform experiențelor făcute în M. N. I., sărurile acizilor organici chiar în concentrații mici cu 0,008%, pot schimba fundamental structura unsorilor hidrocarbonice și prin urmare schimbă și rezistența lor la difuzie. Intr'o măsură și mai mare, amoniacul nu va fi inert față de unsorile care conțin grăsimi sau săpunuri neutrale.

Cercetarea difuziei umidității printr'un strat de unsori de protecție a arătat că difuzia se micșorează cu creșterea grosimii stratului de unsoare, fără ca această proprietate să depindă direct de temperatură.

Astfel, pentru o serie de unsori la care s'a cercetat difuzia în limitele de timp, între 0° și 30° ea s'a arătat maximă la 20°C. Acest fapt trebue pus în legătură cu schimbările structurale survenite în unsoare, odată cu creșterea temperaturii.

Prin creșterea temperaturii au loc două fenomene: a) desvoltarea sau micșorarea stabilității mecanice a elementelor structurale care contribue la mărirea difuziei și b) îngroșarea particulelor ca urmare a dilatației termice care contribue la micșorarea difuziei. Pentru fiecare caz în parte, în funcție de particularitățile specifice structurale ale unsorii, difuzia poate fi minimală la o temperatură oarecare optimă.

Orice fel de componenți activi de suprafață care modifică structura unsorii pot provoca schimbări brusce în rezistența unsorii la difuzie. Introducerea lor în unsoare are deci urmări foarte importante, cu toate că nu numai la aceasta se limitează influența lor asupra proprietăților de prezervare.

Scanned with OKEN Scanner

c) Aderența unsorilor de protecție

Capacitatea unsorii de a se menține într'un strat destul de gros la suprafața metalului pentru a-l apăra este în funcție de aderența ei față de metal și de plasticitatea ei.

In URSS se prevede o metodă empirică care constă din următoarele (OST MI 82—37):

Se ia un mic cilindru de oțel șlefuit cu șmirghel până la gradul ▽▽▽. Vederea generală a cilindrului și dimensiunile lui sunt arătate în fig. 66.

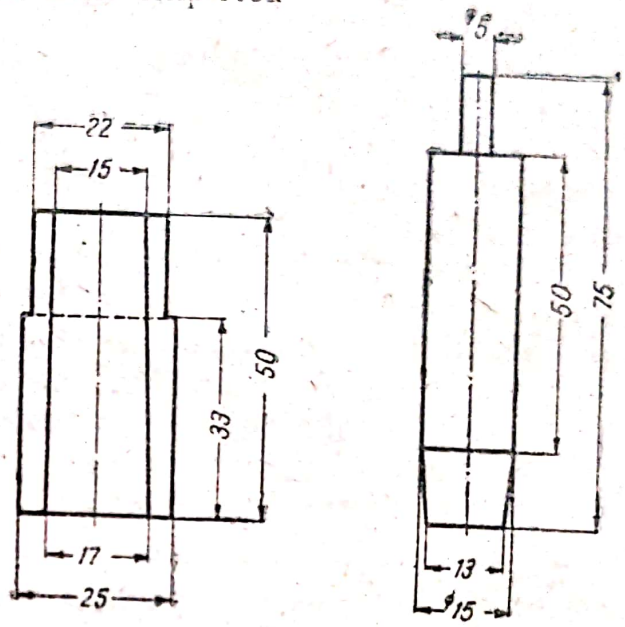


Fig. 67

In partea superioară, cilindrul este prevăzut cu o prelungire care are un orificiu pentru a putea fi acățat, iar partea inferioară este în forma unui trunchiu de con de 10 mm înălțime. Baza conului este despărțită de partea cilindrică printr'o canelură inelară de maximum 0,01 mm adâncime. Cilindrul spălat în prealabil cu eter de petrol sau benzină ușoară, uscat și șters cu hârtie de filtru, se cântărește împreună cu cârligul, cu o exactitate de 1 mg. Apoi, îndepărtând cârligul din orificiul cilindrului, se unge uniform și dens cu ajutorul unei baghete de sticlă, suprafața laterală cu unsoarea de analizat. In același fel se unge și suprafața interioară a unui manșon de bronz sau fier arătat în fig. 67. Acest manșon reprezintă o coloană cilindrică, a cărei suprafață interioară are o formă conică și este șlefuită cu o hârtie șmirghel până la gradul ▽▽▽. Manșonul se fixează perfect vertical (prin gravitate) de un stativ, la o distanță de cca 80 mm dela suprafața mesei, așa fel încât vine cu partea mai lată a diametrului interior în sus. Cilindrul se introduce în partea superioară a manșonului, ținând cu mâna de capătul cu orificiul, cât se poate mai vertical și la distanțe egale de pereții manșonului. Introducând cilindrul în manșon, se învârtește de câteva ori și se mișcă în lungul axului pentru a umple complet spațiul dintre cilindru și manșon. După ce acest lucru a fost atins, cilindrul cade din manșon sub influența greutății proprii;

când unsoarea este foarte groasă, cilindrul se împinge afară cu o baghetă de sticlă. Cilindrul, după ce a trecut prin manșon, trebue să fie uns cu un strat foarte omogen (după ochiu). Dacă unsoarea s'a așezat neomogen, se repetă operația de trecere prin manșon până la obținerea unui strat omogen.

După aceea cu o hârtie de filtru se șterge partea inferioară a cilindrului (trunchiului de con) până la canelură. In cazul unsorilor lichide nu se șterge. Cilindrul astfel preparat se atârnă cu cârligul, printr'un fir, într'un termostat, deasupra unui cristalizator care se găsește pe fundul termostatului. Apoi timp de o oră se ridică temperatura în termostat, până la aceea indicată în caietele de sarcini, când se menține cilindrul un timp fixat de asemenea de caietele de sarcini.

După aceea cilindrul cu cârligul se scoate din termostat, se șterge bine cu hârtie de filtru toată partea inferioară și se atârnă de brațul unei balanțe, cântărindu-se cu o exactitate de 1 mg.

Greutatea stratului de unsoare rămas pe un cm² de suprafață se calculează după formula:

$$A = \frac{(a-b) \cdot 1000}{23{,}55} \text{ în care}$$

A = greutatea stratului de unsoare în mg/cm²;
a = greutatea cilindrului de unsoare în g;
b = greutatea cilindrului curat în g;
23,55 = suprafața cilindrului în cm².

Fiecare determinare se face cel puțin de două ori. Rezultatul este media aritmetică.

In cazurile când trebue să se determine capacitatea unei unsori de a-și păstra grosimea stratului la diferite temperaturi, determinările se fac cu același cilindru fără o ungere repetată.

După ce s'a terminat o determinare, se face imediat următoarea la o temperatură mai ridicată. Făcând această serie de analize pot interveni pierderi de unsoare în două moduri: într'un caz ea poate să se scurgă sau să alunece de pe suprafață; în celălalt caz ea poate să alunece dintr'odată într'un singur strat lăsând pe suprafața cilindrului o peliculă de absorpție extrem de subțire. Acest din urmă caz se întâmplă atunci când rezistența maximă la deplasare a unsorii nu este suficient de mare pentru a învinge greutatea întregului strat, fiind totuși suficient de mare pentru a-i împiedeca scurgerea în straturi subțiri.

In metoda standard se prevede în asemenea cazuri repetarea experienței și dacă rezultatul va fi același, unsoarea este socotită „alunecoasă".

Scanned with OKEN Scanner

Este necesar să se repete experiența și în cazul când stratul de unsoare după experiență se acopere cu crăpături sau când suprafața ei nu rămâne netedă.

d) Rezistența la temperaturi joase

Rezistența la temperaturi joase depinde de elasticitatea unsorilor la aceste temperaturi; unsoarea nu trebue să crape pentru a nu lasă să pătrundă agenții corozivi. In URSS se fac următoarele experiențe simple:

1. Unsoarea de analizat se pune pe o bucățică de cauciuc sau gumă de 3 cm lungime; stratul unsorii este de 0,2 mm grosime (poate fi mai mare sau mai mic dacă o cer condițiile specifice ale întrebuințării). Cauciucul se supune unei tracțiuni încete până când lungimea lui crește la 3,2 cm. La unsorile suficient de elastice nu se produc crăpături adânci. Experiența cere oarecare îndemânare, căci dacă tracțiunea este neregulată sau prea rapidă, se formează crăpături chiar la acele unsori la care la o întindere înceată ele nu iau naștere la temperatura încercării.

2. Se întinde unsoarea într'un strat de 0,2 mm pe o placă metalică standard pentru determinarea proprietăților de prezervare a unsorilor. Placa se ține timp de 6 ore la temperatura cea mai joasă cu care se poate întâlni unsoarea în condițiile practice de lucru (minus 40···50°). După 6 ore se scoate placa și se studiază suprafața ei. Dacă nu s'au format crăpături, se lasă placa în repaos timp de două ore, se studiază iar, apoi se încălzește la o temperatură cu 10° mai joasă decât punctul ei de topire.

După aceea se pune din nou pentru două ore în camera de răcire, la temperatura inițială a experienței. Placa se studiază iarăși imediat după scoaterea din camera rece și apoi a doua zi. Dacă în aceste condițiuni nu se formează crăpături, înseamnă că unsoarea este suficient de elastică și nici nu-și va pierde această elasticitate la eventualele schimbări de temperatură în timpul lucrului.

e) Stabilitatea chimică a unsorilor de protecție

Stabilitatea chimică pentru unsorile de protecție este o proprietate extrem de importantă. Dacă unsoarea în urma schimbărilor chimice capătă o reacție acidă și dacă în special se formează acizi inferiori, ea devine inaptă de a proteja suprafețele metalelor de coroziune.

Unsorile hidrocarbonice au de obiceiu o stabilitate chimică suficientă și de aceea controlul stabilității chimice nu are o va-

Scanned with OKEN Scanner

loare prea mare, dacă ele corespund standardurilor sau caietelor de sarcini unde este prevăzută lipsa de acizi liberi. Totuşi unsorile care conţin sărurile acizilor organici pot fi supuse unor schimbări chimice importante şi cu toate că standardurile şi caietele de sarcini nu prevăd necesitatea determinării stabilităţilor chimice, acest control este absolut necesar.

Schimbările chimice în unsorile de protecţie, chiar în cazurile când ele nu duc la formarea în unsoare a componenţilor de coroziune, pot schimba totuşi capacitatea ei de a rezista la difuzie sau de a-şi păstra o grosime de strat suficientă.

Metoda cea mai sigură pentru a cerceta stabilitatea chimică a unsorilor de protecţie ar fi controlul proprietăţilor lor de prezervare, după o acţiune termică exercitată asupra unei pelicule subţiri de unsoare în contact cu suprafaţa metalului pentru apărarea căreia este predestinată.

Totuşi această metodă este prea complicată şi cere prea mult timp. De aceea în mod practic, se va folosi următoarea metodă mai puţin sigură, dar mai accesibilă: se pune un strat de 0,1 mm grosime de unsoare de analizat pe o placă din acelaşi metal, pentru a cărei ungere ea va fi întrebuinţată. Dacă acest material nu se cunoaşte, atunci unsoarea se va pune pe trei plăci şi anume: oţel de scule, cupru electrolitic şi aluminiu.

Plăcile cu unsoare se pun în nişte cădiţe astfel dimensionate încât plăcile să stea fixe. Cădiţele împreună cu plăcile se pun într'un termostat unde se ţin timp de 72 de ore la temperatura de 100°.

După aceea se scot cădiţele din termostat, se răcesc plăcile, se scoate unsoarea de pe ele şi se determină reacţia fiecărei probe în parte. Chiar cea mai mică creştere a aciditătii unsorii faţă de aciditatea unsorii proaspete este o dovadă că stabilitatea chimică a acesteia este insuficientă. O asemenea unsoare nu poate fi întrebuinţată pentru a prezerva un timp mai îndelungat metalul de coroziune.

In cazurile când acest lucru este posibil, unsoarea supusă unei prelucrări termice după metoda de mai sus se supune mai departe la toate încercările la care este supusă de obiceiu o unsoare proaspătă pentru a i se determina caracteristicele.

f) Stabilitatea coloidală a unsorilor de protecţie

Stabilitatea coloidală a unsorilor de protecţie poate fi determinată cu ajutorul metodelor descrise anterior pentru unsorile antifricţionale.

Scanned with OKEN Scanner

g) Capacitatea de neutralizare a unsorilor de protecție

Unsorilor de protecție li se cere de multe ori proprietăți de neutralizare adică proprietatea de a face nevătămători componenții de coroziune. Acești componenți pot să fi rămas pe suprafața metalului insuficient șters înainte de a fi uns cu unsoare. Uneori o curățire atentă este chiar imposibilă, de exemplu în părțile interioare ale mașinilor și mecanismelor, în articulații, etc. In unele cazuri, proprietățile de neutralizare a unsorii formează principala condiție, ca de exemplu la unsorile destinate la conservarea motoarelor de aviație care lucrează cu un combustibil antidetonant, în special tetraetil de plumb.

In acest caz, unsoarea trebue să apere motorul de acțiunea corozivă a $PbBr_2$ și a altor produse de descompunere formate în timpul arderii combustibilului care conține plumb $[Pb(C_2H_5)_4]$. Cu toată curățirea motorului, urme de $PbBr_2$ se pot menține pe suprafețele lui interioare.

In aceste cazuri trebue introduși în unsori componenți capabili de a intra în reacție chimică directă cu agenții de coroziune care pot exista pe suprafața metalului. Aceasta se poate obține de obiceiu pe seama unei scăderi simțitoare a proprietăților generale de protecție a unsorii.

Pentru aceste unsori se prevăd de obiceiu în standarduri metode speciale de analiză. Așa de exemplu pentru unsorile destinate la conservarea motoarelor de aviație lucrând cu un combustibil care conține $Pb(C_2H_5)_4$ se prevăd următoarele determinări: o placă din aliajul din care se face motorul, înmuiată într'o emulsie dintr'o soluție saturată de $PbBr_2$ și unsoarea de analizat, luate în volume egale, nu trebue să dea semne de coroziune după 24 de ore.

De altfel, în practică, acest lucru nu se atinge întotdeauna, căci în unele aliaje intră metale ca cupru, magneziu și altele, capabile de a reacționa în mod chimic cu amoniacul și derivații lui care se găsesc de obiceiu în aceste unsori.

Pentru a da proprietăți de neutralizare unsorilor destinate unei largi întrebuințări și a unei apărări durabile contra coroziunii diferitelor instrumente, detalii și mecanisme, se introduc în aceste unsori alcalii liberi sau o cantitate mică de săpun alcalin. Nu există niciun fel de metodă pentru determinarea capacității neutralizante a acestor unsori. In mod indirect aceste unsori se pot aprecia după analiza lor chimică.

De altfel din punct de vedere rațional trebue să se dea mare atenție la introducerea acestor componenți de neutralizare în

Scanned with OKEN Scanner

unsorile de protecţie care au o largă întrebuinţare. Alcaliile libere şi săpunurile alcaline pot acţiona drept catalizatori, activând procesul de oxidare în unsori.

De aceea, alături de acţiunea neutralizantă, acest component poate micşora perioada de timp în care unsoarea îşi va păstra proprietăţile de protecţie.

Din cele de mai sus se vede că metoda de investigaţie asupra proprietăţilor lucrătoare ale unsorilor de protecţie ar trebui încă bine studiată. Vor trebui stabilite astfel de determinări care să corespundă într'adevăr practicii, în care intervin factori şi mai complicaţi decât umiditatea sau un gaz coroziv simplu; s'a observat de exemplu că furtunile dese, aerul de mare, etc., dau coroziuni chiar cu o unsoare a cărei probe au fost perfecte în laborator.

h) Determinările fizico-chimice ale unsorilor de protecţie

Determinările fizico-chimice ale unsorilor de protecţie de obiceiu prevăzute în caietele de sarcini sunt cam aceleaşi ca la unsorile antifricţionale şi se execută în acelaşi fel:

— punct de picurare;
— conţinut în apă;
— conţinut în cenuşă;
— conţinut în impurităţi mecanice;
— conţinut în acizi graşi liberi;
— stabilitatea termică;

în plus se cere:

— coloarea;
— omogeneitatea;
— viscozitatea în stare topită;
— temperatura de inflamabilitate.

In URSS se prevăd determinările de mai jos.

1. *Coloarea*

In unsorile de protecţie ca şi în cele antifricţionale coloarea nu are importanţă pentru aprecierea calităţii lucrătoare şi nu serveşte decât ca semn de identificare. Totuşi uneori coloraţia deschisă a unsorii permite să se observe apariţia acţiunii de coroziune sub stratul ei, ceea ce la o coloraţie închisă este îngreuiat. Cu toate că şi la unsorile de protecţie coloarea se determină în mod organoleptic şi nu există vreo scară de comparaţie pentru

Scanned with OKEN Scanner

a aprecia coloraţia, totuşi în standarde, pentru majoritatea unsorilor de protecţie, se prevede o condiţie anumită de coloraţie.

Coloarea se determină la o unsoare în stare topită la + 70°, iar la cele fluide la temperatura camerei. Ea se observă printr'un strat de 15···17 mm grosime, într'o eprubetă de sticlă incoloră.

2. *Omogeneitatea*

Dacă unsoarea de protecţie nu este omogenă, atunci nu e sigur că va da rezultate identice la exploatare. Chiar rezultatele pozitive obţinute la controlul calităţii ei, după metodele prevăzute în OST sau în caietele de sarcini, nu pot garanta că această unsoare neomogenă va apăra precis metalele de coroziune.

Pentru a determina omogeneitatea unsorilor de protecţie plastice se întrebuinţează următoarea metodă: se ia o placă de sticlă; cu o baghetă de sticlă se întinde un strat de cca 1 mm şi se observă la lumină omogeneitatea stratului. Unsoarea trebue să fie la fel de transparentă, să nu aibă cocoloaşe mai mari de 3 mm; o granulaţie mai mică se admite.

Prezenţa particulelor tari mai puţin transparente decât masa de bază dovedesc că unsoarea nu este omogenă. Omogeneitatea unsorilor lichide de protecţie se determină în felul următor conform standardului: se toarnă într'o eprubetă cca 20 cm^3 de unsoare, se astupă cu un dop şi se pune într'un stativ în poziţie verticală şi la temperatura camerii (18···23°C). După 30 de zile se observă omogeneitatea unsorii la lumina zilei. O separare a unsorii în straturi mai transparente şi mai opace dovedeşte că unsoarea este neomogenă şi capabilă de a se stratifica.

3. *Stabilitatea formei bulgărelui de unsoare*

Capacitatea de a-şi păstra forma dată se prevede numai pentru vaselina tehnică şi numai la temperatura de 20°C, timp de 15 minute.

Deoarece pentru vaselina tehnică nu se prevede majoritatea parametrilor care caracterizează calităţile unsorilor de protecţie, capacitatea de a-şi păstra forma dată chiar la temperatura camerei trebue într'o măsură oarecare să garanteze că vaselina nu se va scurge şi nu va aluneca de pe suprafeţele unse. In prezent se studiază caietele de sarcini pentru vaseline şi se presupune că se vor introduce parametre noi, determinând proprietăţile de protecţie, măcar sub forma sub care se face pentru majoritatea unsorilor de protecţie.

Scanned with OKEN Scanner

Stabilitatea formei unui bulgăre de unsoare se determină prin aceeaşi metodă cu care se determină stabilitatea termică sau plastică a unsorilor consistente, descrise în capitolul VIII, f. 3.

4. *Temperatura de inflamabilitate*

Limitarea temperaturii de inflamare are drept scop să evite în unsoare prezenţa uleiurilor cu punctul de fierbere jos care, evaporându-se ar putea provoca crăpături şi distruge omogeneitatea stratului de unsoare. Determinarea inflamabilităţii se face într'un creuzet deschis (Marcusson). Deoarece aceeste metode se întrebuinţează şi pentru uleiurile de uns, nu se vor descrie aici. Trebue să se observe însă că limitele de temperatură ale inflamabilităţii prevăzute în standarduri sunt extrem de ridicate. In practică putem fi siguri de menţinerea omogeneităţii unui strat de unsoare şi la temperaturi de inflamabilitate mult mai joase decât cele prevăzute în standarduri.

5. *Viscozitatea în stare topită*

In standarduri, pentru majoritatea unsorilor de protecţie, se prevede o receptură exactă şi deci o viscozitate limitată a componentului uleios.

O viscozitate minimală oarecare a fazei uleioase poate fi privită ca o garanţie suficientă de lipirea unsorii şi de proprietăţile de protecţie necesare.

Determinarea viscozităţii unsorii în stare topită se face în primul rând pentru a se asigura că pentru prepararea unsorii nu s'a întrebuinţat un uleiu mai puţin vâscos decât cel prevăzut. In acelaşi timp determinarea viscozităţii în stare topită ar fi trebuit să înlocuiască într'o măsură oarecare determinarea frecării interioare a unsorii în stare plastică.

Probabil că s'a presupus că curbele de temperatură ale frecării interioare, atât în zona plastică cât şi în cea lichidă, au un caracter neaccidentat sau în orice caz, sunt mai mult sau mai puţin de acelaşi tip şi deci unsoarea care are o frecare interioară mare în stare topită, va avea şi în stare plastică o frecare interioară mare. Totuşi acest lucru este exact numai pentru unsorile de aceeaşi compoziţie. In funcţie de natura fazei solide şi a viscozităţii celei lichide, prin trecere din starea plastică în cea lichidă, pierderile în viscozitate pot fi foarte diferite. De aceea nu se poate judeca despre o valoare comparativă a frecării interioare a unsorilor de protecţie după viscozitatea lor în stare topită, dacă aceste unsori au fost preparate din materii prime diferite.

Scanned with OKEN Scanner

Viscozitatea unsorilor în stare topită se determină cu viscozimetrul lui Ostwald, după metoda descrisă în OST 7872 M. I. 5 B.—35, cu mici schimbări.

Deoarece metoda se întrebuinţează pentru determinarea viscozităţii cinetice a uleiurilor de uns, nu se va descrie aci. Pentru unsorile de protecţie în stare topită se prevăd următoarele schimbări în metodă:

a) umplerea viscozimetrului se face cu unsorile încălzite la 100° şi uşor amestecate; unsoarea de tun specială se încălzeşte până la 120°;

b) diferenţele între două determinări paralele nu trebue să fie mai mari de 2,5%.

6. *Determinarea reacţiei unsorii cu turnesol*

Pentru majoritatea unsorilor consistente de protecţie se prevede în caietele de sarcini reacţia unsorii, cu întrebuinţarea ca indicator a turnesolului în loc de fenolftaleină obişnuită. Această determinare se face cum se arată mai jos (OST M. I. 25 şi 37).

Intr'un cilindru de sticlă gradat, cu dop şlefuit, de 100 cm^3 capacitate, se toarnă 80 cm^3 eter de petrol sau benzină uşoară, 20 cm^3 apă distilată şi 3 picături de soluţie de turnesol.

Conţinutul cilindrului se agită puternic timp de un minut şi se lasă în repaos. Stratul de apă depus trebue să fie perfect neutru, adică colorat în violet. Dacă soluţia este acidă sau bazică, ea se neutralizează cu câteva picături de acid sau alcalii. Jumătate din amestecul neutral se toarnă într'un alt cilindru identic, cu dop şlefuit. Intâi se pun în cilindrul gol 10 cm^3 soluţie apoasă cu turnesol fără a se lua în consideraţie cantitatea de eter vărsată, iar apoi se scoate excesul de eter dintr'un cilindru într'altul. Conţinutul cilindrului se agită puternic, se pune într'o baie de apă şi după o încălzire uşoară se pune pe o hârtie albă pentru a compara coloraţia soluţiei de turnesol. Coloraţia în ambii cilindri trebue să fie identică.

După aceea se toarnă în unul din cilindri 10 cm^3 din unsoarea de analizat. Dacă nu este fluidă, ea se topeşte în prealabil. Inchizând cu dopul cilindrul de unsoare şi cel de control, ei se agită în mod identic timp de trei minute, apoi se pune cilindrul într'o baie de apă la 50···60°C, pentru a distruge mai bine emulsia. După separarea în straturi, ambii cilindri se pun pe hârtie albă şi se observă schimbarea coloraţiei soluţiei de turnesol în cilindrul cu proba de analizat. Coloraţiunea se observă la lumina reflectată.

Scanned with OKEN Scanner

Trecerea coloraţiei soluţiei în roşu denotă o reacţie acidă, iar în albastru una alcalină sau slab alcalină a produsului analizat.

Pentru o determinare cantitativă a alcalinităţii, stratul apos din cilindrul cu proba de analizat se titrează agitând cu o soluţie de acid clorhidric 0,12% până la obţinerea unei nuanţe identice cu soluţia de turnesol din cilindrul de control. Emulsia formată la titrare se distruge printr'o uşoară încălzire pe o baie de apă.

După cantitatea de acid întrebuinţată la titrare se calculează alcalinitatea unsorii în procente gravimetrice.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IX

PRACTICA UNGERII

a) *Manipularea unsorilor*

Pentru a evita confuzii între mărcile de unsori folosite şi pentru manipularea lor corectă este necesar a lua anumite măsuri privitoare la administrarea şi înmagazinarea lor.

La sosirea unsorilor se va verifica dacă denumirile unsorilor, vopsite sau etichetate pe amblaje, se potrivesc cu cele de pe facturi.

Cartotecile şi evidenţele magaziei vor purta denumirile exacte ale unsorilor, după facturi.

Bonurile pentru unsori, emise de fabrică prin maiştri sau ingineri vor fi acceptate de către magazie numai atunci când conţin marca exactă a unsorilor. Denumiri locale ca: „vaselină" sau „unsori pentru turaţii mari" etc., trebue să dispară. O scăpare sau confundare a unui număr dela marca unsorii poate cauza întrebuinţări greşite şi deranjamente.

In legătură cu înmagazinarea unsorilor se observă cele de mai jos.

Butoaiele cu unsori să fie înmagazinate, după posibilitate, într'o magazie închisă, ferită de umezeală şi de soare. Cea mai potrivită temperatură, la care unsorile se menţin bine, este sub 25°C.

Dacă, în cazuri excepţionale, butoaiele cu unsori trebue să rămână sub cerul liber, va fi necesar ca acestea să fie ferite de ploaie, prin aşezarea lor în poziţie culcată şi prin acoperirea lor cu carton asfaltat. Prin prelingerea apei în butoiu, mai ales dacă sunt aşezate cu capacele în sus, unde se strânge apa, unsoarea absorbind apa se diluează şi tinde mai uşor spre descompunere.

Inainte de deschiderea butoaielor, capacul şi capetele doagelor trebue să fie bine curăţite, ca să se evite intrarea impurităţilor în unsori.

Scanned with OKEN Scanner

Butoaiele să fie totdeauna acoperite cu un capac făcut special pentru acest scop, cu un diametru ceva mai mare ca acela al butoiului.

Fiecare butoiu, respectiv marca de unsoare, să aibă o lingură de lemn sau metal, care nu se va folosi pentru alte unsori sau alte produse.

Unde există posibilitatea, este de preferat să se confecționeze rezervoare din metal sau lemn, cu o capacitate de cca 200 kg, prevăzute cu un capac stabil.

Pentru repartizarea unsorilor diferitelor secții din întreprindere se recomandă ca fiecare secție să aibă o cutie de lemn, având o capacitate după consumul periodic, care să aibă de asemenea un capac și o lingură proprie.

Prin măsurile de mai sus se vor putea evita confuzii între diferitele mărci de unsori și ele vor fi păstrate în condițiile cele mai potrivite.

b) *Ungerea mecanismelor*

Ungerea prin staufere. Palierele unse prin staufere trebue din când în când curățite. Această operație se face de obiceiu la revizuirea periodică a mașinii. Stauferul se curăță de asemenea, se spală cu benzină, se șterge bine cu o cârpă curată și se umple din nou cu unsoare proaspătă. Umplerea trebue să se facă cu o spatulă de fier curată.

Ungerea rulmenților. Rulmenții se scot la revizuirea periodică a mașinii, se golesc de unsoarea veche, se spală bine cu benzină, se usucă, apoi se umplu pe o treime din volum cu unsoare proaspătă. Ca și mai sus, operația se face cu o spatulă de fier. Rulmenții nu trebue niciodată umpluți complet cu unsoare, deoarece pe de o parte rezistența la rece a unsorii frânează pornirea mecanismului, iar pe de alta prin forța centrifugală, excesul de unsoare este aruncat afară.

Ungerea lanțurilor și angrenajelor. Pentru angrenajele cu lanțuri cu vitese de deplasare până la 4 m pe secundă este deajuns ca din timp în timp lanțul să fie curățat prin spălarea în benzină, după care să fie cufundat într'o baie umplută cu unsoare încălzită, lipsită de substanțe acide, unde este ținut până ce capătă aceeași temperatură ca cea a unsorii, pentru ca aceasta să fie bine distribuită între toate piesele lanțului. Ca material de ungere se utilizează o unsoare consistentă amestecată cu grafit în proporție de 20%. La vitese mai mari de

Scanned with OKEN Scanner

4 m pe secundă, angrenajul va fi aşezat în cutii capsulate pentru ca unsoarea să nu fie aruncată afară.

Angrenajele care lucrează la temperaturi joase se ung cu unsoare de calciu. Angrenajele trebue să fie apărate prin cutii adecvate contra infiltrării prafului. La intervale regulate, după necesităţi, se curăţă unsoarea veche, se spală cu petrol sau benzină, se usucă şi se ung din nou.

Angrenajele care lucrează la temperaturi ridicate şi care nu vin în contact cu apa, se ung cu unsori de sodiu. Tratamentul este identic cu cel de mai sus.

Ungerea cu aparate de presiune. La aparatele centrale de ungere cu presiune trebue observat ca aparatul să lucreze totdeauna cu capacul închis pentru a evita intrarea prafului. Deoarece unsoarea este trecută prin presiune, printr'o sită, în conductele care merg la mecanismele de uns este necesar ca la anumite perioade să se golească vasul de unsoare şi să se scoată sita. Aceasta trebue curăţită de impurităţi, spălată şi uscată.

c) *Alegerea şi întrebuinţarea unsorilor la maşini industriale*

In ultimele decenii, produsele utilizate pentru micşorarea frecării au fost aproape exclusiv derivate obţinute din prelucrarea ţiţeiului. Aceasta pe de o parte din motive economice, pe de alta pentru faptul că produsele în chestiune se puteau fabrica în orice cantitate şi combina după nevoi, spre a se obţine calităţile cerute. Nu există alt domeniu al ştiinţelor mecanice care să aibă mai puţine teorii aplicabile în practică ca domeniul frecării şi ungerii. Aceasta însă nu trebue să ne mire când ne gândim că pentru soluţionarea acestor chestiuni este nevoie să intervină trei ştiinţe: mecanica, care studiază legile frecării, construcţia maşinilor, care trebue să construiască maşinile după legile de mai sus, în aşa fel ca cerinţele ştiinţifice pentru o frecare minimă să fie realizate în cea mai largă măsură, şi chimia, care trebue să fabrice lubrifiante corespunzătoare cerinţelor ştiinţei şi ale practicii.

Legile frecării corpurilor solide din mecanică sunt cercetate şi stabilite la fel ca şi legile frecării corpurilor lichide. In practică însă avem de a face întotdeauna cu o stare care se apropie când de un fel de frecare, când de celălalt, modificările continuând sub acţiunea diferitelor influenţe. Prin faptul că frecarea uscată nu intervine în tehnica maşinilor, există tendinţa de a stabili o stare la care să se poată aplica legile frecării lichide.

Astfel s'a născut expresia „ungere corectă". Starea ideală produsă prin ungerea corectă înseamnă că suprafețele în mișcare relativă să fie separate complet și în toate condițiile de lucru printr'un stadiu lichid. Pentru a atinge această stare, trebue observate următoarele principii:

1. Utilizarea lubrifiantelor care în anumite condiții de construcții și de lucru să se distribue perfect și repede, să adere cât se poate de mult de suprafețe și să separe aceste suprafețe, oricare ar fi condițiile de temperatură și presiune.

2. Pentru ungerea pieselor interioare de mașini, cum ar fi de exemplu pistoane, pres-etupe, rulmenți, trebue ca lubrifiantele să completeze etanșeitatea segmenților de piston sau a pres-etupelor.

3. Pentru ungerea interioară a motoarelor cu combustie internă se mai cere, înafară de punctele de mai sus, ca formarea reziduurilor să fie redusă la un minimum.

Chestiunea stabilității materialelor de ungere este importantă pentru cazurile când lubrifiantul trebue să lucreze neîntrerupt un timp mai îndelungat, unde există prin urmare posibilitatea ca uleiul să se amestece cu apa, aer și alte corpuri străine, unde există posibilitatea de transformări chimice. Pentru cazurile când uleiurile se scot din țițeiuri formate din hidrocarburi nesaturate, se pune problema punctului de congelare care poate fi obținut foarte jos, ceea ce este important pentru anumite scopuri. Insă aceste uleiuri nu rezistă influențelor chimice și în general valoarea lor lubrifiantă este inferioară uleiurilor cu hidrocarburi saturate.

Materialele de ungere superioare sunt acelea care au totdeauna aceeași compoziție și aceleași calități. Ele trebue să îndeplinească trei condițiuni pentru obținerea unei frecări minime:

Vitesa de alunecare. In funcție de această vitesă, lubrifiantul trebue să aibă o viscozitate mai mică sau mai mare, astfel ca în condițiile de lucru specifice, să dea un film continuu. In momentul ungerii-limită, filmul mai trebue încă să reziste și să nu se rupă.

2. Temperaturile la care lucrează unsoarea. Pentru a avea maximul de siguranță contra ruperii stratului de unsoare la temperaturi mai ridicate, trebue să se întrebuințeze la aceste temperaturi numai unsori cu punct de picurare înalt, fabricate cu uleiuri puțin fluide. Aceasta este valabil numai până la o anumită limită a temperaturii care este situată între 185...200° și numai la anumite unsori speciale depășește această

Scanned with OKEN Scanner

temperatură (exemplu: unsori de sodiu grafitate, unsori de litiu). La această temperatură, toate lubrifiantele au aceeași viscozitate absolută, egală cu 1; ele se comportă deci toate la fel în ce privește gradul de fluiditate.

Punctul de aprindere stabilit prin metoda obișnuită reprezintă temperatura la care cantitatea de vapori degajați este suficientă pentru ca arderea să continue singură, după înlăturarea flacării deschise.

Punctul de inflamabilitate determinat în vas deschis dă temperatura la care, sub presiunea atmosferică, se degajă din uleiu primii vapori inflamabili cu o flacără deschisă.

Niciuna din aceste temperaturi nu indică însă cantitatea vaporilor care se degajează la temperatura respectivă. Ori tocmai această cantitate de vapori poate să indice dacă uleiul în chestiune se pretează sau nu pentru un anumit scop.

3. Factorul al treilea de care trebue ținut seamă este p r e s i u n e a care apasă asupra stratului de uleiu sau unsoare. Cu cât această presiune este mai mare, cu atât rezistența stratului de uleiu este mai mare, aceasta în funcție de temperatura de regim. Practic, o unsoare va putea servi până la temperaturile la care ea mai are structura coloidală specifică. Punctul de picurare arată aceasta într'o oarecare măsură, însă stabilitatea termică prin fenomenul de sineresis indică aceasta cu mai mare precizie. Uneori o unsoare devenită fluidă nu-și pierde structura coloidală și ea poate servi în acest stadiu la ungere (exemplu: unsorile de sodiu).

Starea mecanică a suprafețelor de uns are importanță în fenomenul ungerii. Distanța suprafețelor de separat printr'un strat de uleiu sau unsoare determină gradul de fluiditate al acesteia. Cu cât uleiul este mai vâscos, cu atât stratul format prin scurgere liberă este mai gros. Deoarece stratul de lubrifiant într'un palier trebue să fie format prin scurgere liberă pentru a avea o repartiție uniformă, va fi nevoie ca acesta să fie cu atât mai vâscos cu cât jocul între suprafețele în frecare va fi mai mare. Dacă prin uzură acest joc a crescut mai mult decât presiunea stratului de lubrifiant, defectul nu se mai poate compensa prin materialul de uns. Trebue ca palierul să fie șlefuit sau înlocuit. In cazul unui cilindru, acesta trebue așezat din nou, iar segmenții și chiar pistoanele, înlocuite.

La ungerea cilindrilor cu aburi, se adaugă la factorii de mai sus și starea aburilor, care depinde mai întâi de felul lor și

Scanned with OKEN Scanner

apoi de încărcarea mașinii respective. Aburii supraîncălziți și cei uscați după ce ies din cazan sau din supraîncălzitor conțin relativ puțină umezeală. Acolo însă unde aburii în drum spre mașini trebue să parcurgă conducte lungi, puțin izolate, aburii vor conține o cantitate mare de umezeală. Umezeala care se adună pe pereții cilindrului și aceea conținută în aburii înșiși exercită o influență de spălare asupra stratului de lubrifiant de pe pereții cilindrului. Pentru a combate această influență, diferitele stări de umezeală necesită un tratament specific al uleiurilor de cilindru, astfel ca să reziste la acțiunea perturbantă a umezelii din abur. De asemenea unsorile trebue să fie insolubile în apă sau vapori de apă. La ungerea motoarelor cu combustie internă și a compresoarelor de aer care se apropie de primele în ce privește condițiile din interiorul cilindrilor, se adaugă și condiția ca aceste uleiuri să aibă un minimum de reziduu.

Una din calitățile cele mai însemnate ale lubrifianților este aderența care se exprimă prin formarea și conservarea unui strat de ungere neîntrerupt. Prin experiență s'a dovedit că uleiurile sau unsorile cu același grad de fluiditate și cu caracteristice comune pot da în practică rezistențe de frecare cu totul diferite. Cauza consistă în structura specială a stratului de ungere care determină capacitatea de aderență. In general toate uleiurile pot fi considerate ca isocoloide, adică soluții coloidale de grupuri de hidrocarburi într'un solvent, acesta fiind el însuși o hidrocarbură. Aceste soluții, în contact cu metale de compoziții diferite, prezintă diferite forme de concentrație, numite „adsorpții". Felul compoziției și structurii acestui strat de „adsorpție" determină capacitatea mai mare sau mai mică de aderență a uleiului. In cazul unsorilor consistente, aderența este o calitate determinată în special de substanțele polare întrebuințate (săpunuri și substanțe de activare) și de structura coloidală.

In cazul unei ungeri incorecte, când filmul de lubrifiant nu este corespunzător condițiilor de lucru ale palierului sau nu primește lubrifiant în cantități suficiente, frecarea parțial uscată se transformă în căldură. Această temperatură este măsura frecării existente și un mijloc de recunoaștere pentru o frecare semiuscată. Fenomenul se poate observa foarte des în practică și deoarece accelerează uzura suprafețelor glisante și consumă un plus de energie, merită o atenție deosebită.

Frecarea semifluidă este aceea care constitue de fapt starea normală a ungerii în practică. Oricât de rezistent ar fi filmul de lubrifiant — prin vibrațiuni, tragerea curelelor, etc. — filmul care desparte suprafețele metalelor glisante se rupe periodic și

Scanned with OKEN Scanner

în situaţii extreme intervine formarea unei aşa zise pelicule de bază, care, după ultimele cercetări, ar fi o formaţie fizico-chimică între uleiu şi metal şi constitue, în ultima instanţă, apărarea suprafeţelor de metal contra frecării uscate.

Frecarea fluidă are o valoare pur teoretică, fiindcă în practică nu se întâlneşte această stare ideală a ungerii când axul se află în permanentă suspensie în cusineţi, fiind protejat neîntrerupt de filmul de uleiu aflat între suprafeţele de presiune.

Din cele de mai sus reiese că ungerea este corectă atunci când lubrifiantul bine ales, corespunzând condiţiilor de lucru, întrebuinţat în mod just, impiedecă cu maximum de eficacitate frecarea uscată, consumând totodată cea mai redusă forţă posibilă.

Lubrifiantele cele mai potrivite s'au dovedit a fi uleiurile pur minerale, uleiuri minerale mixte cu uleiuri vegetale, cu combinaţii de sulf, plumb, etc., şi unsori consistente.

d) *Alegerea şi întrebuinţarea unsorilor*

Unsoarea trebue aleasă după felul palierului şi lucrul ce are de executat. Pentru temperaturi până la 30°C se pot întrebuinţa vaseline tehnice; acestea sunt foarte bune, fiindcă din cauza conţinutului în parafine, curba de viscozitate este avantajoasă, iar structura coloidală omogenă se reface după fiecare topire din nou ca la început, ceea ce nu se întâmplă într'o măsură atât de perfectă la unsorile consistente.

Pentru temperaturi între 30 şi 50°C : aci se pot întrebuinţa unsorile omogene de Ca, însă nu cele filerizate. Unsorile de Ca rezistente la presiune sunt bune, mai greu însă este de a alege bine consistenţa necesară. Când unsoarea este prea tare, ea rămâne pe lângă corpurile de uns, maşina nu este suficient unsă; dacă este prea moale, ea curge în locurile libere şi rulmenţii întâmpină mai ales la turaţii mari o rezistenţă care poate aduce o urcare de temperatură superioară aceleia pe care o poate suporta unsoarea. Atunci se poate ajunge la descompunerea unsorii de Ca în elementele ei constitutive, uleiu şi săpun de Ca casant, iar acesta este foarte dăunător. De aceea, acolo unde se poate, se preferă a se întrebuinţa şi în acest interval de temperatură unsori moi şi cât se poate de omogene, de sodiu.

Pentru temperaturi între 30 şi 50°C: aci se pot întrebuinţa mai ales unsori de sodiu hidrofobe, fabricate la temperaturi înalte, pe bază de uleuri vâscoase.

Se alătură o tabelă de utilizare a unsorilor pentru fiecare loc de lucru al diferitelor mecanisme din industrie (tab. XII şi XIII).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL X

SECURITATEA ȘI IGIENA MUNCII

Deoarece 95% din materialele cu care se lucrează în fabricile de unsori sunt combustibile, este necesar să se ia măsuri de securitate pentru prevenirea incendiilor.

Prima măsură este interzicerea fumatului în hala de lucru și împrejurimi. Trebue să existe aparate manuale cu spumă în număr suficient, după mărimea halei, și cel puțin un aparat cu spumă de 200 l. La întreprinderile mari, o motopompă.

In locurile cele mai potrivite trebue așezate lăzi cu nisip, lopeți și târnăcoape, găleți și butoaie cu apă.

In interiorul și în afara clădirilor trebue instalate guri de apă, iar în lădițe fixate în apropiere să se găsească furtunurile de incendiu.

Pentru prevenirea și stingerea incendiilor se va organiza în cadrul fiecărei întreprinderi, o formație de pompieri. Aceasta va cuprinde atâtea pichete câte sunt necesare, după mărimea întreprinderii.

Aceste echipe trebue să aibă tot inventarul necesar, să cunoască foarte bine clădirile și să aibă cunoștințele elementare cerute conform instrucțiunilor de organizare a formațiunilor de pompieri la întreprinderi.

In general materialele cu care se lucrează în industria unsorilor consistente nu sunt vătămătoare lucrătorilor. Există însă două substanțe caustice a căror manipulare cere oarecare măsuri de prevedere și anume varul și soda caustică.

La stingerea varului sau la disolvarea sodei caustice lucrătorii trebue să poarte mănuși de cauciuc. De asemenea din cauza albului intens al varului și în special a luminii reflectate de var, ochii suferă. In acest caz lucrătorii vor purta ochelari colorați. Ochelarii mai apără ochii împotriva stropirii cu picături de var, care atacă ochii.

Ochelarii sunt necesari și lucrătorilor care taie butoaiele cu sodă caustică sau manipulează leșii de sodă, pentru a feri ochii de stropire.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XII
I N D I C A T O R

conținând determinarea calității unsorilor prevăzute în tabela XIII (Întrebuințarea unsorilor consistente)

Nr. unsorii	Tip de unsoare propus de autor*)	Tipul de săpun	Punct de picurare °C	Apă %	Săpun %	Penetrație Richard-sohn lucrat	Penetrație 25°C nelucrat	Inflamabilitate °C	Uleiul întrebuințat Visc. °E/100°C	Visc. °E/100°C	Indice D.D.
1	10 rul.	Calciu	93···96	0,7···1,5	16,5	230···265	—	190	2···3	1,40	mm 75
2	15 rul.	Sodiu	148	0,5	13	265···295	235···265	200	3,5···4,5	1,5···1,6	mm 75
3	17 rul.	Sodiu	170	urme	32	180···210	170···200	145	1,6···1,75	—	—
4	11 rul.	Calciu	93	2	26	145···165	—	190	2···3	1,4···1,45	mm 75
5	41 met.	Plumb	86	urme	32	260···280	—	200	24···26	3,1···3,25	mm 80
6	30 bric.	Sodiu	150	urme	33,5	—	45···55	320	8···9	1,95···2,05	mm 80
7	42 met.	Aluminiu	130	urme	19	—	140···180	320		4,73	—
8	33 bric.	Calciu	93	1,5	31,5	—	45···55	320		4,73	—
9	23 auto	Sodiu	155	urme	23	250···280	250···280			4,73	—
10	26 auto	Calciu	93	2	19	175···205	—	200	3,5···4,5	1,5···1,6	mm 75
11	13 rul.	Calciu	87	1	18	280···300	—	215	8···9	1,95···2,05	mm 80
12	20 auto	Aluminiu	semifluid	0	9	—	—	230	24···26	3,1···3,25	mm 80
13	2 St.	Calciu	65···70	2	24	—	250···270	160	4···5	—	—
14	3 St.	Calciu	85···90	2	24	—	200···220	160	4···5	—	—
15	4 St.	Sodiu	120	urme	25	—	210···230	200	8···9	—	—

*) Prescurtări: rul. = rulment; met. = metalică; bric. = brichete; St. = Staufere.

TABELA XIII

Intrebuinţarea unsorilor consistente în diferite ramuri industriale, avându-se în vedere condiţiile de lucru.

x = factori care trebue luaţi în considerare la alegerea corectă a unsorii.

(x) = condiţii de lucru eventuale de stabilit dela caz la caz.

Maşinile	Presiuni mari	Şocuri	Pătrunderea impurităţilor	Căldura	Contact cu apă	Nr. Tipul unsorii	Unsoarea potrivită conform cu indicatorul nr. XII
1. *Industrii miniere*							
Maşini de extracţie			x			14	3 St.
Maşini de tracţiune		x	x			14	3 St.
Vagonete		x	x			13	2 St.
Maşini pentru manevrarea vagonetelor		x	x			13	2 St.
Transportoare		x	x		(x)	13	2 St.
Concasoare	x	x	x			14,8	33 Bric.
Elevatoare	x	x	x			14	3 St.
Ciururi		x	x		(x)	13	2 St.
Benzi metalice			x			14	3 St.
Ingroşatoare			x			13	2 St.
Filtre			x			13	2 St.
Baterii de flotaţie			x			13	2 St.
Desintegratoare	x		x			14	3 St.
Melcul de semicocs	x		x			14	3 St.
Ciurul vibrator		x	x			14	3 St.
Prese prizmatice	x		x	(x)	(x)	14,15	3···4 St.
Prese ovoidale	x		x	(x)	(x)	14,15	3···4 St.
Tobe rotative	x		x	(x)		14,15	3···4 St.
Cuptoare de carbonizare	x		x	x	(x)	15,7	4 St. 42 mct.
Baghere	x	x	x			14	3 St.
2. *Uzine metalurgice*							
Maşini de încărcat	x		x	x	—	15	4 St.
Cuptoare cu grătare rotative	x		x	x		6	30 Bric.
Cuptoare electrice	x		x	x		6	30 Bric.
Elevatoare de încărcare maşini de turnat		x	x	x		15	4 St.
Malaxoare	x			x		15	4 St.

Scanned with OKEN Scanner

Maşinile	Presiuni mari	Şocuri	Pătrunderea impurităţilor	Căldura	Contact cu apă	Nr. Tipul unsorii	Unsoarea potrivită conform cu indicatorul nr. XII
3. *Uzine de laminat*							
Maşini de îndreptat	x		x	x		15	4 St.
Foarfeci	x	x	x	x		15	4 St.
Valţ rece	x	x				8	33 Bric.
Valţ cald	x	x		x	x	6	30 Bric.
Maşini de tras sârma	x		x	x	x	8,7	33 Bric. 42 met.
Perforator	x	x	x	x	x	8,7	33 Bric. 42 met.
Maşina de intins material de perforat		x	x			14,4	3 St. 11 rul.
Valţuri	x	x		x	x	5	41 met.
Maşina de băgat ţevi în cuptor		x				14,4	3 St. 11 rul.
Aruncătorul		x				14	3 St.
Căruciorul transportor		x	x			13	2 St.
Netezitorul		x				1,14	10 rul. 3 St.
Role care trag ţeavă în netezitor				x		5	41 met.
Cuplaj cardan		x				1	10 rul.
4. *Prelucrarea metalelor*							
Prese	x	x				14	3 St.
Ciocan cu arc	x	x				14	3 St.
Maşina de găurit						13	2 St.
strung		x				13	2 St.
Maşina de tăiat circular						13	2 St.
		x				13	2 St.
Freze		x				13	2 St.
Raboteze		x				13	2 St.
Morteze		x				13	2 St.
5. *Instalaţiuni de transport*							
Elevatoare cu cupe			x			13	2 St.
Plăci turnante	x					14	3 St.
Benzi de transport			x		(x)	13	2 St.
Instalaţii de ridicat	x				(x)	14	3 St.
Macarale	x					14	3 St.
Platforme mobile	x					14	3 St.
Vinciuri	x					14	3 St.
6. *Prelucrarea pietrei şi a pământului*							
Concasoare	x	x	x			14,8	3 St. 33 Bric.
Bolovani	x	x	x			14	3 St.
Mori	x		x			14	3 St.
Tamburi de sortare			x			13	2 St.

Scanned with OKEN Scanner

Maşinile	Presiuni mari	Şocuri	Pătrunderea impurităţilor	Căldura	Contact cu apă	Nr. Tipul unsorii	Unsoarea potrivită conform cu indicatorul nr. XII
Cuptoare rotative	x		x	x	(x)	6 (8)	30 Bric. 33 Bric.
Tamburi pt. uscare	x		x	x	(x)	6 (8)	30 Bric. 33 Bric.
Vagonete		x	x			13	2 St.
Maşini de frământat	x	x	x			14	3 St.
Maşini de amestecat	x	x	x			14	3 St.
Prese	x	x	x			14	3 St.
Tăietoare de lut			x			13	2 St.
Valţuri	x		x			14	3 St.
7. *Celuloză şi hârtie*							
Instalaţii de tăiat	x	x				14	3 St.
Maşini de cojit	x	x			(x)	14	3 St.
Defibratoare	x	x			(x)	14	3 St.
Maşini de îngroşat	x					14	3 St.
Rafinatoare	x					14	3 St.
Amestecător	x	x				14	3 St.
Presă mecanică pastă	x	x				14	3 St.
Holendere	x				(x)	14	3 St.
Bolovani	x					14	3 St.
Maşini de hârtie partea umedă							
Elevatoare					x	13	2 St.
Reglaj					x	13,1	2 St. 10 rul.
Strecurători					x	13,7	2 St. 42 met.
Sită		x		x	x	13,7	2 St. 42 met.
Partea uscată	x			x	x	1,2,3,6	10 rul. 15 rul. 17 rul, 30 bric.
8. *Prelucrarea lemnului*							
Gatere	x	x	x			14	3 St.
Ferestraie			x			13	2 St.
Maşini de geluit			x			13	2 St.
Maşini de cojit placaj	x		x			14	3 St.
Maşini de cleiat						13	2 St.
Maşini de uscat cu role				x		2	15 rul.
Maşini de şlefuit placaj						13	2 St.
Maşini de şlefuit furnir						13	2 St.
9. *Textile*							
Desfăcătoare de bale		x	x			14	3 St.
Bătătoare		x	x			14	3 St.
Lupi		x	x			14	3 St.
Maşini de spălat		x			(x)	14	3 St.

Scanned with OKEN Scanner

Maşinile	Presiuni mari	Şocuri	Pătrunderea impurităţilor	Căldura	Contact cu apă	Nr. Tipul unsorii	Unsoarea potrivită conform cu indicatorul nr. XII
Centrifuge					(x	13	2 St.
Tamburul cardelor			x			13	2 St.
Laminoare			x			13	2 St.
Fleyere			x			13	2 St.
Ringuri			x			13	2 St.
Maşini de depănat			x			13	2 St.
Maşini de canesat			x			13	2 St.
Războaie		x	x			14	3 St.
Vergele		x				12	20 auto
Şafturi		x				12	
Maşini de scărmânat			x			13	2 St.
Maşini de uscat				x	(x)	15 (7)	4 St. 42 met.
Maşini de satinat	x					5	41 met.
Maşini de întins						13	2 St.
Calandre				x	(x)	15 (7)	4 St. 42 met.
Maşini de imprimat						13	2 St.
Maşini de vopsit				(x)	(x)	13 (15)	(7) 2 St, 4 St, 42 met.
10. *Industria chimică*							
Mori	x	x	x			14	3 St.
Agitatoare		x				13	2 St.
Valţuri	x					14	3 St.
Maşini de sfărâmat	x	x	x			14	3 St.
Cuptoare automate				x	(x)	15 (7)	4 St. 42 met.
Transportoare		x	x			14	3 St.
11. *Industria alimentară*							
a) Zahăr:							
Maşini de tăiat sfeclă		x	x			14	3 St.
Maşini de spălat		x	x		x	14,7	3 St. 42 met.
Prese	x					14	4 St.
Transportor cu lanţuri		x	x			13	2 St.
Difuzoare						13	2 St.
Instalaţii de umplere		x				13	2 St.
Forme mobile		x				13	2 St.
Centrifuge						13,1	2 St. 10 rul.
Tamburi de uscat borhot				x		6	30 Bric.
Pompe		x				13	2 St.
b) Mori de făină							
Elevatoare			x			13	2 St.
Curăţitoare			x			13	2 St.
Trioare			x			13	2 St.

Scanned with OKEN Scanner

Mașinile	Presiuni mari	Șocuri	Pătrunderea impurităților	Căldura	Acces de apă	Nr. Tipul unsorii	Unsoarea potrivită conform cu indicatorul nr. XII
Selectoare			x			13	2 St.
Plansichtere		x				13	2 St.
Grismașini	x					14	3 St.
12. *Autovehicule*							
Butucul roților	x	x	—	—	—	2,9	15 rul. 23 Auto
Crucea cardanică	—	x	x	—	x	12	20 auto
Direcția	—	x	—	—	—	12	20 auto
Articulația direcției	—	x	—	—	—	12	20 auto
Cercel de arc	—	x	x	—	—	12	20 auto
Arcuri	—	x	x	—	x	12	20 auto
Articulații	—	x	x	—	x	12	20 auto
Pompă de apă	—	—	—	—	x	10	26 auto
13. *Tractoare*							
Niplu de volan		x	—	—		14	3 St.
Direcția	—	x	—	—		14	3 St.
Butucul roților	x	x	—	—		1	10 rul.
Palierele instalației de pornire	—	x	x	—		14	3 St.
Nipluri la pedale	—	x	x	—		14	3 St.
Cârlig arcuit	—	x	x	-		14	3 St.
Palierul dinamo	—	x	x			14	3 St.
Pompa de apă		x	x	—		10	26 auto
Pârghie de frână	—	x	x	—	x	14	3 St.
14. *Rulmenți în general*							
Turații până 1800/m	—	-	—	—	(x)	1	10 rul.
Turații până 3000/m	x	x	—	x	(x)	2,(5)	15 rul. 41 met.
Turații peste 3000/m	—	—	—	(x)	—	3	17 rul.

Scanned with OKEN Scanner

Observaţiuni.

1. Pentru solidoluri GOST 1033—41

a) Penetraţia solidolului M pentru Ministerul Apărării din URSS trebue să fie între 250—290.

b) Conform dispoziţiilor Ministerului Apărării şi a Ministerului Marinei din URSS, solidolurile M şi L trebue să conţină impurităţi mecanice maximum 0,4%.

c) Pentru fabricile din industria locală şi cooperativele de consum se admite un procent de impurităţi mecanice în solidolurile M, L şi T până la 0,8%.

d) Prezenţa nisipului în impurităţi mecanice este inadmisibilă.

e) Determinarea viscozităţi uleiului mineral care intră în compoziţia solidolurilor, se face înainte de fierberea lor.

2. Pentru solidolurile de iarnă A şi de vară B.

a) Temperatura de congelare a uleiului mineral care intră în compoziţia solidolului de iarnă. A trebue să fie de max.—40°, această normă fiind una din caracteristicele de garanţie.

b) Solidolurile A şi B se prepară numai din uleiu de bumbac sau sonit.

3. Pentru solidolurile A, B şi extra greu.

a) Normele viscozităţii uleiurilor, care intră în compoziţia lor, sunt garantate de fabrica producătoare.

b) Solidolurile A, B şi extra în stare de repaos în borcane de sticlă închise nu trebue să se descompună şi să elimine uleiu timp de o lună, iar în vase deschise nu trebue să se acopere cu o pojghiţă timp de două săptămâni.

4. Pentru constaline.

a) Viscozitatea uleiului care intră în compoziţia unsorii este garantată de fabrica producătoare.

b) Stabilitatea constalinelor la predare nu se controlează, fiind garantată de fabrica-producătoare.

c) La determinarea în termostat a brichetului moale şi tare, pentru proprietatea de a forma pojghiţe, în lipsa acestor pojghiţe o uşoară întunecare a suprafeţei nu poate fi motiv de a refuza unsoarea sau de a o trece la rebut.

Pentru stabilitate: (Paragraful nr. 16 din tabelă).

1. Pentru constalinul M, brichetul moale şi brichetul tare, determinarea făcută în termostat, nu trebue după 6 ore să dea semne de descompunere, la temperaturile experimentale.

Constalin M 75°C, brichet moale 80°C şi brichet tare 90°C.

2. Constalinul M nu trebue să formeze la suprafaţa o pojghiţă palpabilă.

3. Brichetul tare şi moale menţinute în termostat timp de trei zile nu trebue să se acopere cu pojghiţă, vizibilă cu ochiul liber, la o temperatură constantă de 75°C (±5°).

Scanned with OKEN Scanner

TAB

SOLIDOLURILE ŞI CONSTALINELE. CALITĂŢILE

Marca unsorilor	L	M	T	Press
Nr. Standardului	GOST 1033 — 41 în locul GOST-ului 10802 — 40			
	SOLIDOLURI			
1. Coloarea	—	—	—	—
2. Aspect exterior	—	—	—	—
3. Săpun în % min.	11	14	18	9
4. Temp. de picurare după Ubbelhode în °C minimum	70	80	90	75
5. Penetraţia la 25°C cu amestecare fără amestecare	250···290 —	190···230 —	150···190 —	330···355 —
6. Apa în %, maxim	2	2,5	3	1,5
7. Reacţia	slab alcalină			
8. Conţinut în alcalii liberi %	0,2	0,2	0,3	0,4
9. Conţinut în acizi organici liberi %	—	—	—	—
10. Impurităţi mecanice în %, maxim	0,6	0,6	0,6	0,4
11. Idem insolubil în HCl în %, maximum	lipseşte			
12. Proba pe placa de alamă şi oţel pentru coroziune	suportă			
13. Viscozitatea uleiului în unsoare în °E.50°C	2,8···5,5	5,5···6,5	5,5···6,5	5,5···6,5
14. Cifra iodului acizilor graşi, maximum	110	110	110	110
15. Cenuşa în %, maximum	—	—		
16. Stabilitatea	—	—		—

E L A XIV

LOR CONFORM CAIETELOR DE SARCINI

A de iarnă	B de vară	Extra greu	Unsoarea M constalin	Brichet moale constalin T	Brichet tare
V. T. U. Cent	Petrol	St. 2–4211	TU 80–41	St. 2 — 41 — 80	
CONSTALINE					
Dela galben deschis la cafeniu închis		cafeniu	Dela cafeniu deschis la închis	Dela galben la cafeniu deschis	
Unsoare moale și omogenă	Unsoare omogenă unsuroasă transparentă în strat subțire	Unsoare omogenă moale	Unsoare consistentă densă structura nefibroasă	Unsoare consistentă solidă sub formă de brichet. Prin frecare între degete se transformă în masă deasă	
		—			
60	90	80	130	150	150
275···325 —	150···200 —	200···230 —	225···275 —	— 75···125	— 35···60
2	2,5	1	0,5	lipsă	0,1
Neutră la locul fabricării		Neutră sau slab alcalină	—	—	—
—	—	—	0,2	0,2	0,2
—	—		nu se admite	—	max. 0,5
—		—	0,04	lipsă	lipsă
0,025	0,025	0,025	—	—	—
suportă		Suportă 72 de ore pe placa de oțel	Suportă 48 de ore	—	suportă 24 de ore
2,5···3,5	6,0···6,5	10	2,0···3,5	1,8···3,0	3,0···6,0
—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,5	4	6
—	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XV

Constantele	Solidol L	Solidol M	Solidol Emuls. L	Solidol Emuls. M
	grase			
	GOST B. 1033—42		V.T.U. 105—43	
1. Aspectul exterior	—	—	Unsoare omogenă uleioasă fără îngroşări	
2. Coloarea	—	—	Dela alb lăptos la cafeniu	
3. Temp. de picurare în °C min.	65	75	90	90
4. Penetraţia la 25°C	230···290	190···230	290···360	250···290
5. Conţinut în apă în %	maximum	2,5	Dela 17 la 22	
6. Conţinut în impurităţi mecanice insol. în HCl în % max.	0,1	0,15	0,1	0,1
7. Conţinut în alcalii liberi în % max.	0,2	0,2	—	—
8. Proba la coroziune cu plăci de oţel şi alamă	rezistă		rezistă	
9. Conţinut în săpun în % minimum	11	14	—	—
10. Viscozitatea uleiului mineral din solidol în °E/50°C minim.	2	2	—	—

Observaţiuni.

1. Pentru solidoluri grase:

a) Proba pentru coroziune se face cu plăci de oţel marca 40, 45, 50 (OST NKTP 7123) şi de alamă marca LS 59 (GOST V. 1019—41) prin înplântarea plăcilor în unsoare pentru 72 de ore.

b) Când se pune unsoarea cu spatula pe placa de sticlă, ea trebue să fie omogenă şi să nu aibă substanţe străine, între care şi săpun.

c) Intre impurităţile mecanice, nisipul nu este admis.

d) Determinarea viscozităţii uleiului mineral se face înainte de fierberea solidolului.

2. Pentru solidoluri emulsionate.

a) Penetraţia se determină abia după 24 de ore după preparare.

Când se determină după un timp mai îndelungat, se admite o penetraţie cu 15 puncte mai jos decât cea prevăzută în caietele de sarcini.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XVI

UNSORILE PENTRU MAGNETOUL ŞI ELECTROMOTOARELE DE AVIOANE (SOVIETICE)

Proprietăţile fizico-chimice	Unsoarea Nr. 701	Unsoarea Nr. 712	Unsoarea Nr. 702	Unsoarea G.S.A.
1. Coloarea	Dela galben deschis la cafeniu	—	Negru	—
2. Aspect exterior	Unsoare netedă, structură fibroasă	Unsoare netedă uşor fibroasă	Unsoare omogenă, structură slab fibroasă	Unsoare moale nu dă „mustaţă". La păstrare îndelungată nu se descompune, nu elimină uleiu şi nu formează coajă
3. Temperatura de picurare după Ubbelhode în °C min.	145	160	130	120
Temperatura de formarea picăturii în °C min.	120	140	120	—
4. Penetraţia după Richardson la 25°C	175···225	225···250	190···210	250···320
50°C	max. 250	250···300	210···230	—
70°C	—	—	—	max. 275
75°C	max. 300	300···325	230···250	—
5. Conţinut în apă în % maximum	0,2	0,2	0,2	—

Proprietățile fizico-chimice	Unsoarea Nr. 701	Unsoarea Nr. 712	Unsoarea Nr. 702	Unsoarea G.S.A.
6. Conținut în cenușă la % maximum	3,5	5,0	3,5	2,5
7. Conținut în acizi liberi	Lipsește	Lipsește	Lipsește	Lipsește
8. Conținut în alcalii liberi în % maximum	0,02	0,02	0,01	—
9. Reacția	—	—	—	Neutră sau slab alcalină
10. Conținut în impurități mecanice	—	—	—	Lipsește
11. Conținut în grafit la %	—	—	6,5—7,5	—
12. Proba la coroziune	Rezistă pe oțel și alamă	Rezistă pe placa de oțel și bronz		Nu trebue să provoace coroziunea detaliilor metalice cu care vine în contact
13. Stabilitatea	Intr'un borcan de sticlă închis nu trebue să se descompună și să elimine uleiu timp de o lună. In vas deschis nu trebue să formeze pojghițe 2 săptămâni			Nu trebue să-și schimbe penetrația cu mai mult de 70 de unități dela cea inițială

TABELA XVII

UNSORILE CONSISTENTE DE AVIAȚIE

Prop. fizico-chimice	NK—50	NK—30	GOI—50	Aero-flot 60	Benzo—L	Benzo—Z
1. Coloarea	—	Dela galben deschis la cafeniu închis	—	—	—	—
2 Aspect exterior	Unsoare uleioasă uniformă	—	Unsoare omogenă uleioasă cu aspect de vaselină	Unsoare omogenă uleioasă cu aspect de vaselină albă cu o nuanță galbenă	Unsoare galben deschisă omogenă, la frecare între degete dă un fir lung	Cafeniu deschis omogenă, prin frecare între degete formează un fir scurt
3. Temperatura de picurare după Ubbelhode în °C minimum	200	90	60	68	45	45
4. Penetrația după Richardson la 25°C	170···225	290···360	225···260	Max. 330	—	—
5. Conținut de apă în % maximum	0,3	0,3	lipsă		—	—
6. Conținut de cenușă în % maximum	7	2,2	0,02	—	2,2	2,2
7. Conținut în acizi grași la % maxim.	—	—	lipsă	0,01 mg KOH	—	—
8. Conținut de alcalii liberi în % maxim.	0,15 în NaHO	0,10 în NaOH	lipsă	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Propr. fizico-chimice	NK—50	NK—30	GOI—54	Aero-flot 60	Benzo—L	Benzo—Z
9. Conținut de impurități mecanice în % maximum	l i p s ă	0,03	l i p s ă		—	—
10. Determinarea pentru coroziune	Suportă 72 de ore pe plăci de oțel și de aluminiu	—	Suportă 72 de ore pe plăci de oțel, aluminiu și bronz	Suportă pe plăci de oțel și bronz	Suportă pe plăci de oțel, Al și bronz	
11. Efortul maximal la deplasare în g/cm²	—	—	—	Cu plastrometrul MNI cu cilindri netezi		
maximum la — 10°C	—	—	—	1,25	—	—
la —25°C	—	—	—	—	—	—
la —40°C	—	—	—	4,0	—	—
la —50°C	—	—	—	—	—	—
la —60°C	—	—	—	8,0	—	—
12. Capacitatea de lucru a unsorii la temperatură ambiantă	—	—	—	—	dela +50° la —20°C	dela +10°C la—40°C
13. Temperatura de îngroșare în °C maximum	—	—	—60	—	—	—
14. Solubilitatea	—	—	—	—	Insolubile în benzină, uleiu și apă. Solubile în alcool și benzol	

Scanned with OKEN Scanner

Propr. fizico-chimice	NK—50	NK—30	GOI—50	Aero-flot 60	Benzo—L	Benzo—Z
15. Conţinut în săpun la %	—	6,9	—	—	—	—
16. Viscozitatea uleiului la 50°C	—	1,4···1,7	—	—	—	—
17. Temperatura de congelare a uleiului în °C max.	—	—60	—	—65	—	—
18. Stabilitatea	In borcane de sticlă în repaus într'o lună nu trebue să elimine uleiu	—	Nu trebue să se descompună şi să elimine uleiu în 72 ore la 60°C	Nu pierde forma, nu se topeşte, nu elimină urme de uleiu la 60°C, timp de 12 ore	—	—

Observaţii: Normele pentru conţinut în săpun, viscozitatea şi temperatura de congelare a uleiului, sunt garantate de furnizor.

TAB

UNSORILE DE PROTECȚIE PENTRU

	Proprietățile fizico-chimice	Vaselina tehnică OST 326	OST		
			De iarnă pt. pușcă	Unsoare de pușcă	Unsoare de tun
1	Coloarea	până la cafeniu închis	galbenă	dela cafeniu deschis	
2	Omogeneitatea	—	—	Omogenă în toată masa, fă	
3	Impurități mecanice în % max	0,025	—	—	lipsă
4	Apa	lipsă	—	—	lipsă
5	Cenușă în %, max	0,07	0,005	0,07	0,07
6	Reacția la turnesol	neutrală sau slab alcalină (max. 0,05 %)	neutră	neutră sau slab alcalină	
7	Acizi organici liberi în mg KOH max.	—	0,05	0,28	0,28
8	Cifra acidității exprimată în mg KOH, max.	0,28	—	—	—
9	Temperatura de inflamabilitate în C, min.	—	cu Martens-Pensky 140	210	După Bren 210
10	Viscozitatea cinematică, în stockes la				
	0° max	—	0,25	—	—
	20° ,,	—	0,25	—	—
	50 ,,	—	—	0,8	—
	60 ,,	—	—	—	0,4
	75 ,,	—	—	—	—
	100 ,,	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

E L A XVIII

ARMAMENT ŞI DIVERSE PIESE

12955 — 39			Grăsimea de ţiţeiu	Anticorozivă pentru piese de oţel	Anticorozivă pentru detalii şlefuite, polisate
Unsoare de puşcă specială	De muniţii	De gloanţe			
la cafeniu închis			dela cafeniu deschis la închis	închis	galben
ră cocoloaşe			Omogenă în toată masa	Omogenă, fără îngroşări, bucăţi şi impurităţi mecanice (nisip) străine	Omogenă, fără îngroşări, bucăţi, grăunţi, impur. mecanice străine
l i p s e ş t e		—	l i p s e ş t e		
l i p s e ş t e		—	l i p s e ş t e		
0,11	0,07	0,06	—	—	—
slab alcalină sau alcalină	neutrală sau slab alcalină		slab alcalină 0,02 %	neutrală (distilat apos cu metilorange)	Neutrală cu metilorange ca indicator
0,42	0,28	0,28	—	—	—
—	—	—	—	—	—
chen 210	190	210	150	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	0,23	—	150	—	—
—	—	—	—	—	—
0,16	—	0,13	—	—	—
	—	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

	Proprietăţile fizico chimice	Vaselină tehnică OST 326	OST		
			De iarnă pt. puşcă	Unsoare de puşcă	Unsoare de tun
11	Temperatura de picurare în °C, min.	40—50	—	—	50
12	Temperatura de congelare în °C, max.	—	50	—	—
13	Capacitatea de a păstra un strat gros timp de 24 de ore în mg/cm²				
	la 20°C min.	—	—	1,5	—
	50 „	—	—	0,2	1,7
	60 „	—	—	0,6	0,6
	70 „	—	—	—	—
14	Proba cu plăci metalice (pt. capacitatea de prezervare, în zile)	—	—	30	40

Observaţie:

1. Pentru vaselina tehnică. O formă de vaselină tehnică la 20°C trebue să suporte proba timp de 15 minuţe.
2. Pentru unsorile de puşcă, de tun şi de tun specială. Devierile faţă de normele în capacitatea de a păstra grosimea stratului nu servesc de indice de rebut.
3. Pentru grăsimea de ţiţeiu. Grăsimea de ţiţeiu trebue să aibă o consistenţă de unsoare şi să menţină forma dată la 20°C.
4. Pentru anticorozive pentru piesele de oţel:
   a) viscozitatea după Engler la 100°C între 1,9···2,3;
   b) determinarea proprietăţii de prezervare nu este obligatorie pen-

Scanned with OKEN Scanner

LA TABELA XVIII

12955 — 39			Grăsimea de țiței	Anticorozivă pentru piese de oțel	Anticorozivă pentru piese șlefuite polisate
Unsoare de pușcă specială	De muniții	De gloanțe			
50	45	60	40	—	45 (cu răcire prealabilă).
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,8	—	—	—	—	—
0,7		—	—	—	—
30	15	15	15	15	15

tru fabrica producătoare a unsorii, dacă ea garantează cumpărătorului această condiție.

5. Pentru anticorozivă, pentru detalii polizate și șlefuite:
   a) viscozitatea uleiului mineral rafinat, după Engler la 100°C este minimum de 1,8°;
   b) determinarea proprietății de prezervare nu este obligatorie pentru fabrica producătoare, dacă se garantează consumatorului această condițiune;
   c) penetrația după Richardson la 25°C (fără amestecare) 140—190°.
6. Proba pentru proprietatea de prezervare a unsorilor de tun, de obuze, și de muniții se face după caietele de sarcini ale Ministerului Petrolului (TIJ 86—41).

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XIX

OSOGOLINE DE DIVERSE CALITAŢI ŞI CARACTERISTICELE LOR CONFORM CAIETELOR DE SARCINI SOVIETICE

Proprietăţile fizico-chimice	Osogolin A	Osogolin 1	Osogolin 2	Osogolin 3	Osogolin AA	Osogolin AAA
1. Coloarea	roz, fibros	roz, fibros	roz, fibros		roz, fibros	
2. Temperatura de picurare, după Ubbelhode în °C	70···90°	91···110	111···125	125···175	176···250	251···350
3. Este admisă o reacţie slab alcalină sau acidă, aceleaşi norme în %	0,01 0,03	0,01 0,03	0,01 0,03	0,01 0,03	0,01 0,03	0,01 0,03
4. Cenuşă, în %	1,18	2,1	2,5	3	3,7	5
5. Apă, în %	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
6. Impurităţi mecanice	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XX

UNSORILE DE PROTECȚIE PENTRU CONSERVAREA MOTOARELOR DE AVIOANE

Proprietățile fizico-chimice	Unsoarea Nr. 51	Unsoarea Nr. 52	Unsoarea Nr. 58	Unsoarea Nr. 59
1. Coloarea	Dela cafeniu deschis la cafeniu închis			
2. Aspect exterior	Masă unsuroasă care se lipește bine de suprafața metalului. Pe o placă de 100 x 100 mm, ținută timp de 6 ore la 40°C, nu alunecă în strat, nu dă crăpături sau goluri de unsoare		—	—
3. Temperatura de picurare după Ubbelhode în °C, max.	55	85···110	—	—
4. Penetrația cu 100 g la 25°C	300···375	300···375	—	—
5. Conținut în apă la %	l i p s ă		max. 0,5	l i p s ă
6. Conținut în cenușă în %, max.	0,4	1,0	1	0,007
7. Conținut în impurități mecanice	l i p s ă		—	lipsă
8. Pierderi la desalcalinizarea cenușii cu apa în % din greutatea unsorii max.	0,05	0,1	0,1	—
9. Concentrație ionilor H. pH în unsoare (cu electrod de sticlă)	—	—	7,9···8,5	—
10. Reacția distilatului apos	n e u t r ă		—	—
11. Conținut în CaO în distilatul apos	l i p s ă		—	—

TABELA XXI

UNSORILE DE AUTOMOBIL ŞI CARACTERISTICELE LOR DUPĂ CAIETELE DE SARCINI SOVIETICE

Proprietăţile fizico-chimice	Unsoarea nr. 1	Unsoarea de şarniere	Unsoarea pentru pompa de apă	Unsoarea de arcuri
1. Coloarea	Dela galben deschis la cafeniu închis	Inchis	—	Dela brun închis la negru
2. Aspect exterior	Unsoare uleioasă, omogenă, în strat subţire, transparentă cu o structură netedă nefibroasă	Unsoare omogenă, lipicioasă, cu fibre lungi, fără îngroşări şi impurităţi mecanice	Unsoare omogenă, uleioasă, fără îngroşări şi cocoloaşe	Unsoare omogenă, fără îngroşări şi fără impurităţi mecanice
3. Temperatura de picurare după Ubbelhode în °C, min.	130	110	95	75
Temperatura de formare a picăturilor în °C, min.	110	—	—	—
4. Penetraţia după Richardson la 25°C	fără amestec 175···210	220···270	190···220	200···250
Penetraţia după Richardson la 70°C	210···225 fără amestec	—	—	—
5. Conţinut în apă în%, max.	0,75	1,0	3,0	2,0
6. Conţinut în acizi graşi liberi la %. max.	0,2	—	0,5	0,3
7. Conţinut în grăsimi nesaponificate%, max.	—	1,5	—	1,5
8. Alcali liberi în %, max.	—	lipsă	0,2	0,2
9. Conţinut în grafit %	—	—	—	18

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile fizico-chimice	Unsoarea nr. 1	Unsoarea de şarniere	Unsoarea pentru pompa de apă	Unsoarea de arcuri
10. Reacţia	Neutrală sau slab alcalină	—	—	—
11. Conţinut în impurităţi mecanice (solubile în HCl.)	lipsă	lipsă	lipsă	—
12. Conţinut în săpun la %, min.	23 Na şi Ca	11 (Na)	20 (Ca şi Mg)	8,5 (Ca)
13. Proba de coroziune	rezistă 72 de ore pe o placă de oţel 24 de ore pe placa de bronz.	rezistă 24 ore pe placa de oţel minimum	—	—
14. Viscozitatea uleiului mineral, care intră în compoziţia unsorii	3,5···4,0°E la 50°C	2,3°E la 100°C	1,8···2,0°E la 50°C	minimum 1,8°E la 100°C
15. Temperatura de congelare a uleiului, care intră în compoziţia unsorii	maximum —35°C	—	—	—
16. Stabilitatea	Trebue să reziste la 110°	—	—	—

Observaţii:

1. Unsoarea pentru pompă de apă trebue să fie supusă filtrării (se garantează de furnizor).
2. Viscozitatea uleiului mineral, temperatura lui de congelare şi conţinutul în grafit, iar în unsoarea nr. 1/13, şi conţinutul în săpun trebue să fie garantate de furnizor.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XXII

UNSORILE DE CALE FERATĂ ŞI CARACTERISTICELE LOR DUPĂ CAIETELE DE SARCINI SOVIETICE

Proprietăţile fizico-chimice	Uns. de bucşe	Cuplaj 50 D	Cuplaj 100 D	Culise KX	Culise KG	Manşeta KV (4 a)
1. Coloarea	Dela bordo la roşu închis aproape negru				Dela galben deschis la cafeniu	Până la cafeniu
2. Aspect exterior	Foarte densă, plastică sub formă de calupe	Foarte densă, plastică sub formă de lumânări	Foarte deasă	Netedă, fără îngroşări şi întăriturăi	Netedă. Pusă pe o sticlă cu apă spatula este omogenă	Unsoare de natura vaselinei ca aspect
3. Temperatura de picurare după Ubbelhode în °C, min.	100	100	100	100	80	100
4. Penetraţia după Richardsohn cu con. la 25°C	25···40	30···70	90···130	300···335	300···335	300···350
50°C max.	—	—	—	350	350	—
75°C max.	65	95	170	—	—	—
5. Conţinut în apă la %, max.	9	9	7	3	2	lipsă
6. Reacţia	a l c a l i n ă					slab. alcal.
7. Conţinut în alcalii liberi la %, max.	1,2	1,2	1,2	0,8	0,2	Max. 0,03 în NaOH
8. Conţinut în impurităţi după descompunerea cu HCl în %, max.	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	lipsă

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile fizico-chimice	Uns. de bucșe	Cuplaj 50 D	Cuplaj 100 D	Culise KX	Culise KG	Manșete KV (4 a)
9. Conținut în impurități mecanice fără descompunere cu HCl în %, max.	—	—	—	—	0,4	—
10. Proba de coroziune cu placa de oțel și bronz	rezistă					—
11. Proba de sinerezie	—	—	—	—	—	rezistă
12. Efortul maximal la deplasare cu plastometrul						
Coșchin la —40°C	—	—	—	—	—	max. 10 g
la —50°C	—	—	—	—	—	max. 20 g pe cm.p.
13. Viscozitatea uleiului mineral care intră în compoziția unsorii în E°	Dela 2,5 la 4,5 la 100°C			5,5···6,5 la 50°C		—
14. Titrul componentului gras (seu tehnic, sonit sau amestecul lor minim.)	44	44	44	44	—	—

Observație:

1. Inainte de a se face determinarea penetrației, unsoarea 100 D se trece printr'o mașină de tocat.
2. In compoziția impurităților mecanice nu se admite nisipul.
3. Punctele 10, 13 și 14 sunt garantate de furnizor.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XXIII

VASELINE

Proprietăți fizico-chimice	Medicinal A natural	Medicinal B natural	Tehnic natural	Medicinal A artific.	Medicinal B artific.	Galben artific.	Tehnic artific.
1. Coloarea	alb	galben	cafeniu închis	—	—	galben	cafeniu închis
2. Coloarea la dizolvare într'un volum de 10 ori mai mare de benzină, comparată în color. Stammer cu geamuri S și W trebue să fie minim	150	9	—	150	49	—	—
3. Aspect exterior	Substanță omogenă liberă de grăunți sau bucăți dând în peliculă un strat transparent. Vaselina luată pe o baghetă de sticlă la 20°C trebue să se întindă ca fir transparent sau lamă			Substanță omogenă, liberă de grăunți sau bucăți, unsă pe o sticlă în peliculă netedă, nu se scurge, nici nu alunecă și nici nu crapă. Prin topire dă naștere la un lichid uleios fluorescent			
4. Miros	Nu trebue să aibă un miros de petrol			Nu trebue să aibă miros de petrol		Au un miros de uleiu mineral, dar nu de petrol	

Proprietăți fizico-chimice	Medicinal A natural	Medicinal B natural	Tehnic natural	Medicinal A artific.	Medicinal B artific.	Galben artific.	Tehnic artific.
5. Solubilitatea	Prin disolvare într'o cantitate cuadruplă de benzină anhidră la 50°C trebue să dea o soluție limpede și să nu lase reziduu timp de 20 minute			Prin disolvare într'o cantitate cvadruplă de benzină deshidratată la 60°C trebue să dea o soluție limpede (se admite o ușoară opacitate)			
6. Temperatura de congelare în°C, min.	37	37	40	37···50	37···50	37···50	40···50
7. Conținut în apă	l i p s e ș t e				l i p s e ș t e		
8. Conținut în cenușă % max.	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,07
9. Conținut în impurități mecanice	l i p s e ș t e					0,3	0,025
10. Cifra aciditătii în mg KOH, max.	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,35	0,28

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăți fizico-chimice	Medicinal A natural	Medicinal B natural	Tehnic natural	Medicinal A artific.	Medicinal B artific.	Galben artific.	Tehnic artific.
11. Reacția	neutră		neutră sau slab alcalină	neutră			neutră sau slab alcalină max. 0,005 NaOH
12. Proba pentru combin. organice nestabile cu H_2SO_4	suportă			colorează în roșu		colorațiune în negru	
13. Viscozitatea în °E, min.	—	—	4,5	2,0	2,0	2,0	3,0
14. Proba pe plăci de oțel	—	—	rezistă	—		—	—
15. Stabilitatea bulgărelui la 20°C	—	—	—	—	—	—	trebue să reziste 15 minute

Observațiuni:

1. La întrebuințarea vaselinelor tehnice, pentru ungerea palierelor de rostogolire, prin înțelegere între furnizor și consumator, vaselina se poate livra cu un conținut de impurități mecanice de 0,02%.
2. In vaselina tehnică, întrebuințată pentru ungerea palierelor de rostogolire, nu se admite prezența nisipului între impuritățile mecanice.
3. Prin înțelegere între furnizor și consumator, pentru întrebuințarea vaselinei acolo unde se cere o viscozitate minimă de 4, ea se prepară cu un uleiu de viscozitate mare.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XXIV

UNSORILE PREVĂZUTE DE PROIECT PENTRU ASORTIMENTUL PE 1944

Denumirea unsorii	Nr. standardului sau a T. U. (caiet de sarcini)	Intrebuințarea de bază
1. Solidol gras L.	GOST B. 1033—42	Ungerea palierelor cu încărcătura mică, la vitesa mijlocie și ceva mai mare, și temp. până la 50°C, șasiurile. de automobile și tractoare
2. Solidol emulsionat L.	T.U.NCMP 105—43	Inlocuitor al solidolului gras L
3. Solidol gras M	GOST N. 1033—42	Ungerea palierelor lucrând cu încărcături mijlocii și peste, la vitese mici și mijlocii și la temp. până la 60°C
4. Solidol emulsionat M	T.U.NCMP 105—43	Inlocuitor al solidolului gras M
5. Unsoare pentru paliere de rostogolire (1—13)	GOST 1631—42	Pentru palierele de rostogolire și alte paliere care lucrează la încărcături mari și temp. între 60° și 100°
6. Constalin	GOST 1957—43	
7. Uns. de textile calipsolin 6	VTU NCMP 149—43	Idem la temperaturi până la 110°C, în mediul de umiditate normal
8. Unsoarea de aviație GOI — 54	ST. 2/5366—40	Ungerea aparatelor de bord, optice și de radio, și mecanisme de conducere a avioanelor lucrând la temperaturi între —60° și + 55°C
9. Unsoarea AF 70	TU NCNP 109—41	Ungerea aparatelor de bord
10. Uns. de aviație NK—30	SR. 2/5865—40	Ungerea aparatelor de bord, și a unor detalii din sistema de conducere a avioanelor
11. Uns. de aviație NK—50	OST 10803—40	Ungerea suprafețelor în frecare a detaliilor avioanelor care vin în contact cu combust.

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea unsorii	Nr. standardului sau a T.U. (caiet de sarcini)	Întrebuinţarea de bază
12. Unsoare cu punct de congelare coborît Nr. 12	ST 2/4737	Ungerea aparatelor iarna
13. Unsoare nr. 21	TU NCNP 108—41	Ungerea mecanismelor importante iarna
14. Unsoare	TU GAU KA 2649	Ungerea suprafeţelor exterioare în cazul instalării în tub
15. Unsoare necongelabilă de obuze	TU NKNP 114—41	Ungerea lăcaşurilor degetarelor de obuze
16. Unsoarea AM CI	TU NKVMF din 31/XII 1941	Ungerea pieselor mecanismelor de vapoare şi a artileriei marine
17. Unsoarea AM C3		
18. Unsoarea nr. 8	TU NCNP 37—40	Ungerea transmisiilor dinţate a maşinilor speciale
19. Unsoare cons. nr. 122 pentru paliere de rostogolire (laminoare)	TZ NCNP 26—40	Ungerea palierelor de rostogolire a laminoarelor
20. Unsoarea de bucşă 50 B	TU NCPS	Ungerea bucşelor de locomotive FD şi IS
21. Unsoarea de cuplaj 50 D	POTE 1278 — 40	Ungerea palierelor de cuplare a locomotivelor cu şaibă în uleiu
22. Unsoarea de cuplaj 100 D	TU NCPS	Ungerea palierelor de cuplare a centrelor şi axelor de locomotive fără şaibă, implântate în uleiu
23. Unsoarea de culise KX	POTE 1278 — 40	Ungerea mecanismelor de culise a palierelor, prevăzute cu aparatura specială care să permită folosirea acestor unsori
24. Unsoarea de culise GK		

Scanned with OKEN Scanner

Denumirea unsorii	Nr. standardului sau a T.U. (caiet de sarcini)	Întrebuințarea de bază
25. Unsoarea de frâne 6		Ungerea pieselor de cupru ale frânelor
26. Unsoarea grafitată	ST 2/4649	Ungerea mecanismelor simple, lucrând la încărcături mari și vitese mici
27. Unsoarea de cablu	ST 2/4209	Ungerea barelor de oțel și cablurilor de cânepă
28. Unsoarea de căruțe	STU NCNP 22—40	Ungerea axelor de fier sau lemn ale căruțelor
29. Unsoarea de tun	TU NCNP 138—43	O prezervare durabilă a pieselor de armament, de coroziune
30. Unsoarea de pușcă	TU NCNP 139—43	Ungerea mecanismelor armelor de tir pentru asigurarea lucrului normal și apărarea de coroziune vara, primăvara și toamna
31. Unsoarea de pușcă de iarnă		Idem iarna
32. Unsoarea nr. 52	TU NCNP 66—41	Ungerea cutiilor motoarelor de avion
33. Unsoarea Nr. GSA	ST 2/4610	Ungerea pompei de apă la avion
34. Unsoarea Nr. 59	TU NCNP 61—41	Apărarea durabilă a suprafeței exterioare și interioare a motoarelor de aviație
35. Unsoarea de harnașament	TU NCNP 86—41	Apărarea pielei de putrezire
36. Unsoarea pentru încălțăminte militară	TU NCNP 110—42	Ungerea încălțămintei militare pentru impermeabilizarea pielei
37. Vaselină tehnică	OST NCTP 3261	Apărare de coroziune a mecanismelor și detaliilor lor la păstrarea în depozit sau la transport. Ungerea lagărelor lucrând la încărcături mici și la temp. maximă de 30°C

Scanned with OKEN Scanner

TAB

CARACTERISTICE ŞI COM

Denumirea unsorii	Căruţe	Staufere	Paliere cu bile	Fibroase
DIN nr.	6566	6565	6562 b	6564
Punct de picurare	—	70···85	90···100	120/40
Rezistenţă la apă	+	+	+	—
Ca $(OH)_2$%	4	2	2···3	—
NaOH %	—	—	—	1···2
Al_2O_3 %	—	—	—	—
Apă %	3···5	2	2···3	—
Umplutură %	3···6	2	1	—
Acizi graşi lichizi %	—	9···12	—	3···4
Acizi graşi solizi %	—	—	3···4	3···4
Uleiu neutral %	—	—	7···10	3
Grăsimi solide	—	—	2···4	3···6
Lanolină şi răşini	25	—	—	—
Ceară montană	—	—	—	—
Smoală	—	—	—	—
Uleiu spindel 2···3°E/50°C	60···70	83	—	—
Uleiu maşini 4—5°E/50°C	—	—	78···80	76···88
Uleiu auto 6···7°E/50°C	—	—	—	—
Uleiu distilat 8···9°E/50°C	—	—	—	—
Uleiu cilindri 3···4°E/100°C	—	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

E L A XXV

POZIȚIA UNSORILOR

Bure-toase	Paliere cu role	Laminoare reci	Laminoare calde	Brichete	Al-Na	Frânghii	Univer-sale
6563	6562 a	6571	6573	6572	—	6568/9	—
150/90	120/90	80	160	180	110	30···50	120···140
—	—	+	0	0	+	+	0
—	—	—	—	—	—	—	—
3···4	2···3	2	2···3	4	1	—	2···3
—	—	—	—	—	3···12	—	1···2
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2···5	2···3	2···4	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
10···12	—	—	5···10	8···10	8···10	—	8···10
—	12···17	—	3···5	—	2···3	—	—
15···20	—	—	—	4···5	2···3	6···8	—
—	—	10	5···7	5···7	—	10···30	4···5
—	—	—	—	3···5	1···2	—	4···5
—	—	10···15	3···4	3···4	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	78···80	—	—	—	—	—	—
65···70	—	—	—	—	70···80	—	70···75
—	—	75	—	—	—	60···70	—
—	—	—	60···80	60···70	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

PROIECT DE TIPIZARE

COMPOZIȚIA TIPURILOR DE UNSORI CONSISTENTE

Nr crt.	Clasific. nouă	Seu	Sonit	Grăsimi oase	Lanolină	Oleină	Ulei bumbac	Ulei Turte	Acizi graș	Acizi naft.	Păcură	Bitum	Var
1	*Căruță*												
	Neagră A	—	—			—	—	3		12	81		2
	Neagră B	—	—	—		—	—		—	20	75,5		2,5
	Galbenă	—	—		—		—	—	15	—		—	2
2	2 St.		—				2		14	-		—	2,5
3	3 St.	4					6	6					2
4	4 St.	5				—	10						—
5	10 rul.	15		—	-	—	2						2
6	*11 rul.*												
	A S.T.B.	6	—	—		—	6	6		—			2,5
	B	8		—		-	6	8					2,5
7	13 rul.	12			—		4			—			2
8	15 rul.	18			-		—			-	—		—
9	17 rul.	22	4	ricinit 14	—	—		—	—	-	—		—
		12	—	—		-	10	—					—
10	23 auto	12	—	—		—	7		—		—	—	—
		15			—	-						—	-
11	S.K.F.		4	2	2 stearină		11	11 bumbit		—	-	-	
	23 CFR	15		—		—		—					—
12	26 auto		20		-	-	—			-	-	-	2,0
13	30 Bric.	20					10			—	—	—	—
		20	10			—		—	—	—	—	—	—
14			5		—		25	—	—	—	—	5	3,5
	33 Bric.	—		—	—			—	-		—	-	
		—	10				22		—	—	—		4,5
15	41 Met.	11		6,2	6,2	6,3	—	—			—	12,9	2

Scanned with OKEN Scanner

ELA XXVI

A UNSORILOR CONSISTENTE

ŞI DATELE ANALITICE ALE ULEIURILOR MINERALE

Soda	Talc	PbO	Apă	Uleiuri minerale %	Uleiuri minerale viscozitate	Uleiuri minerale D 15	Inflamabil.
	—	—	2				—
—	—		2		—		—
-	15	—	2	66 motor.	—	0,853/0,910	—
—			2,5	79	2···5 °E/50°C	0,900/0,910	160°C
—			2	80	4···5 °E/50°C	0,915/0,920	180°C
2	—			83	8···9 °E/50°C	0,928/0,933	200°C
			2	79	4···5 °E/50°C	0,915/0,920	180°C
			2	77,5	4···5 °E/50°C	0,915/0,920	180°C
—	—		2	73,5	6···7 °E/50°C	0,930/0,940	200°C
—	-	—	1	81 { 15	4···5 °E/50°C	0,915/0,920	180°C
				81 { 66	11···12 °E/50°C	0,930/0,940	210°C
3	—		—	79	4···5 °E/50°C	0,915/0,920	180°C
3,5	—		-	74,5	18 °E/50°C	0,940/0,950	230°C
3,5	-			74,5	18 °E/50°C	0,940/0,950	230°C
3		-		78	18 °E/50°C	0,940/0,950	230°C
3	-		—	82	18 °E/50°C	0,940/0,950	230°C
4		-	—	66	18 °E/50°C		230°C
2 7				82,3	18 °E/50°C	0,940/0,950	—
—			2	76,5	6···7 °E/50°C	0,930/0,940	200°C
5.5			-	65	5 °E/100°C	0,950/0,960	320°C
5,5			—	65	5 °E/100°C	0,950/0,960	320°C
—		-	1	61 { 15	4,5 °E/100°C	0,915/920	180°C
—	—			61 { 46	4,5 °E/100°C	0,960	250°C
—	—	—	1	62,5 { 15	4···5 °E/50°C	0,915/0,920	180°C
				62,5 { 47,5	4,5 °E/100°C	0,920	250°C
—		3	—	52,1 { 29,3	2,5 °E/50°C	0,900/0,910	160°C
				52,1 { 22,8	4,5 °E/100°C	0,950/0,960	250°C

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XXVII

CONSTALIN ŞI UNSOAREA NR. 1—13 DUPĂ GOST-URILE NOI DUPĂ VELICOVSKI, UNSORI CONSISTENTE

Proprietăţile fizico-chimice	Constalin GOST 1957—43	Unsoarea 1···13 GOST 1631—42
1. Coloarea	Dela galben deschis	la cafeniu închis
2. Aspectul exterior	Unsoare densă structura nefibroasă	Unsoarea omogenă uleioasă, transparentă în strat subţire, cu o structură netedă nefibroasă
3. Temp. de picurare în °C, min.	130	120
4. Penetraţiunea la 25°C	—	175···215
a) fără amestecare prealabilă	225···275	—
b) cu amestecare prealabilă	0.5	0,75
5. Conţinut în apă în %, max.	0,2	0,2
6. Conţinut în alcalii liberi (în NaOH)	lipseşte	
7. Conţinut în acizi liberi	lipseşte	
8. Conţinut de impurităţi mecanice insolubile în HCl	4	—
9. Conţinut de cenuşă în %, max.	Rezistenţă	(oţel 72 de ore bronz 24 de ore)
10. Proba la coroziune	—	Suportă
11. Proba la stabilitate termică	Suportă la 75°±5°	100° ±3°
12. Proba la stabilitatea chimică	—	23
13. Conţinut de săpun în %, minimum	min. 2	3,5···4,0
14. Viscozitatea uleiului mineral în °E/50°C	—	35
15. Temperatura de congelare a uleiului mineral în °C, max.		

Observaţiuni:

Pentru constalin:

a) Proba la coroziune se face cu plăci de oţel marca 40, 45 şi 50 prin implântare timp de 48 de ore.
b) Stabilitatea este garantată de furnizor.
c) Determinarea viscozităţii uleiului se face înainte de fabricarea unsorii
d) Prezenţa grafitului coloidal nu este semn de rebut.
e) In constalinul care nu merge pentru Armata Roşie se permite un conţinut de cenuşă max 5%.

Pentru unsoarea 1—13:

a) In înţelegere cu consumatorul se permite fabricarea unsorii cu o penetraţie mai mare.
b) Constantele pentru conţinut în săpun, viscozitatea şi temperatura de congelare a uleiului mineral, nu se controlează la recepţionare, ci se garantează de fabrica producătoare a unsorii.

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XXVIII

UNSORI CONSISTENTE OBIŞNUITE AVAND LA BAZA UN ULEIU MINERAL FĂRĂ CONDIŢIE DE INDICE DE VISCOZITATE DEAN-DAVIES, DESTINATE UNGERII PALIERELOR ŞI GLISIERELOR PROPUS DE COMISIA DE STANDARDIZARE

CARACTERISTICE	Tip A	Tip B	Tip C	Tip D	Tip E	Tip F	Metode de analiză
Punct de picurare în °C	min. 60	65···70	min. 80	85···90	min. 100	min. 150	STAS 37—47
Penetraţia lucrată la 25°	230···260	270···310	190···230	240···270	190···230	225···275	STAS 42—48
Conţinut în apă %, max.	5	2,5	2,5	2,5	2	0,2	STAS 562—49
Conţinut în alcalii liberi %, max.	—	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	STAS 562—49
Aciditate organică liberă	—	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	STAS 562—49
Conţinut în impurităţi mec. insol. HCl necombustibil	—	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	STAS 562—49
Conţinut în cenuşă %, max.	5	3	2,5	2,5	3	3	STAS 562—49
Coroziune a plăcilor de oţel	—	rezistă	rezistă	rezistă	rezistă	rezistă	STAS 562—49
Stabilitate 72 de ore la temp. °C, max.	—	—	60	65	70	90	STAS 562—49
Omogeneitate	—	omogen	omogen	omogen	omogen	—	STAS 562—49
Substanţa petrolieră de bază	Păcură STAS 562···49	ul. 105	ul. 102	ul. 105	ul. 111	ul. 105	STAS 562—49
Felul săpunului	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Na	—
Utilizare	osii, glisiere	paliere glisanţi condiţii uşoare	paliere glisanţi condiţii medii	paliere la staufere presiuni medii până la 1800 t/m	paliere la pompe de apă	paliere condiţii grele	

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XXIX

TABELA DE CONCENTRAȚIILE SUSPENSIILOR DE VAR

Densitate	Bé	g CaO/l	% CaO	% $Ca(OH)_2$
1,0079	1,0	7,5	0,75	0,90
1,0085	1,4	10,0	0,99	1,31
1,0140	2,0	16,5	1,64	2,10
1,0170	2,4	20,0	1,96	2,59
1,0210	3,0	26,0	2,54	3,29
1,0245	3,4	30,0	2,93	3,87
1,0285	4,0	36,0	3,50	4,52
1,0315	4,4	40,0	3,88	5,13
1,0360	5,0	46,0	4,43	5,79
1,0390	5,3	50,0	4,81	6,36
1,0430	6,0	56,0	5,36	7,10
1,046	6,5	60,0	5,74	7,58
1,051	7,0	65,0	6,18	8,08
1,0535	7,3	70,0	6,65	8,79
1,057	8,0	75,0	7,08	9,3
1,0605	8,6	80,0	7,54	9,96
1,063	9,0	84,0	7,87	10,39
1,0675	9,2	90,0	8,43	11,14
1,069	10,0	94,0	8,74	11,58
1,075	10,6	100,0	9,30	12,29
1,078	11,0	104,0	9,60	12,68
1,0825	11,4	110,0	10,16	13,43
1,0856	12,0	115,0	10,54	13,83
1,0895	12,5	120,0	11,01	14,55
1,0921	13,0	126,0	11,45	15,08
1,0965	13,4	130,0	11,86	15,67
1,101	14,0	137,0	12,35	16,30
1,104	14,35	140,0	12,68	16,76

Scanned with OKEN Scanner

Densitate	Bé	g CaO/l	% CaO	% $Ca(OH)_2$
1,108	15	148,0	13,26	17,59
1,111	15,2	150,0	13,50	17,84
1,1176	16,0	159,0	14,13	18,75
1,1185	16,2	160,0	14,30	18,90
1,1258	17,0	170,0	15,10	19,95
1,1325	17,9	180,0	15,89	21,00
1,140	18,8	190,0	16,67	22,03
1,1425	19,0	193,0	16,75	22,20
1,1475	19,7	200,0	17,43	23,03
1,152	20,0	206,0	17,72	23,58
1,1545	20,7	210,0	18,19	24,04
1,1605	21,0	218,0	18,61	24,68
1,1615	21,4	220,0	18,94	25,03
1,1679	22,0	229,0	19,40	25,70
1,1685	22,1	230,0	19,68	26,01
1,176	22,9	240,0	20,41	26,96
1,178	23,0	242,0	20,84	27,08
1,1835	—	250,0	21,12	27,91
1,1875	24,0	255,0	21,25	28,30
1,1905	—	260,0	21,84	28,86
1,1965	25,0	268,0	22,15	29,59
1,1975	—	270,0	22,55	29,80
1,205	—	280,0	23,24	30,71
1,206	26	281,0	23,63	30,80
1,2125	—	290,0	23,92	31,61
1,2169	27	295,0	23,96	32,09
1,2195	—	300,0	24,60	32,51
—	28	309,0	24,90	—
—	29	324,0	25,87	—
—	30	339,0	26,84	—

Scanned with OKEN Scanner

TABELA XXX.

GREUTAȚI SPECIFICE ALE SOLUȚIILOR DE SODĂ CAUSTICĂ LA 15°C

(Tabela este întocmită numai pentru sodă caustică în stare pură)

Greutate specifică	Baumé	Procent Na_2O	Procent NaOH	1 metru cub conține kg	
				Na_2O	NaOH
1,007	1	0,46	0,59	4,6	6,0
1,014	2	0,93	1,20	9,4	12,0
1,022	3	1,43	1,85	14,6	18,9
1,029	4	1,94	2,50	20,0	25,7
1,036	5	2,44	3,15	25,3	32,6
1,045	6	2,94	3,79	30,7	39,6
1,052	7	3,49	4,50	36,7	47,3
1,060	8	4,03	5,20	42,7	55,0
1,067	9	4,54	5,86	48,4	62,5
1,075	10	5,10	6,58	54,8	70,7
1,083	11	5,66	7,30	61,3	79,1
1,091	12	6,25	8,07	68,3	88,0
1,100	13	6,81	8,78	74,9	96,6
1,108	14	7,36	9,50	81,5	105,3
1,116	15	7,98	10,30	89,0	114,9
1,125	16	8,57	11,06	96,4	124,4
1,134	17	9,22	11,90	104,6	134,9
1,142	18	9,84	12,69	112,5	145,0
1,152	19	10,46	13,50	120,5	155,5
1,162	20	11,12	14,35	129,2	166,7
1,171	21	11,74	15,15	137,5	177,4
1,180	22	12,40	16,00	146,3	188,8
1,190	23	13,11	16,91	156,0	201,2
1,200	24	13,80	17,81	165,6	213,7
1,210	25	14,50	18,71	175,5	226,4

Scanned with OKEN Scanner

Greutate specifică	Baumé	Procent Na_2O	Procent NaOH	1 metru cub conține kg	
				Na_2O	NaOH
1,220	26	15,23	19,65	185,8	239,7
1,230	27	15,97	20,60	196,6	253,6
1,241	28	16,70	21,50	207,2	267,4
1,252	29	17,43	22,50	218,2	281,7
1,263	30	18,21	23,50	230,0	296,8
1,274	31	18,97	24,48	241,7	311,9
1,285	32	19,77	25,50	254,0	327,7
1,297	33	20,60	26,58	267,2	344,7
1,308	34	21,43	27,65	280,0	361,7
1,320	35	22,35	28,83	295,0	380,6
1,332	36	23,25	30,00	309,7	399,6
1,345	37	24,18	31,20	325,2	419,6
1,357	38	25,19	32,50	341,8	441,0
1,370	39	26,14	33,73	358,1	462,1
1,383	40	27,13	35,00	375,2	484,1
1,397	41	28,18	36,36	393,7	507,9
1,410	42	29,18	37,65	411,4	530,9
1,424	43	30,27	39,06	431,0	556,2
1,438	44	31,37	40,47	451,1	582,0
1,453	45	32,57	42,02	473,2	610,6
1,468	46	33,77	43,58	495,7	639,8
1,483	47	35,00	45,16	519,1	669,7
1,498	48	36,22	46,73	542,6	700,0
1,514	49	37,52	48,41	568,1	732,9
1,530	50	38,83	50,10	594,1	766,5

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Istoric 3

Cap. I. **Generalităţi** 7

Clasificarea unsorilor consistente după sfera lor de întrebuinţare 8
1. Unsori antifricţionale 9
2. Unsori de protecţie 12
3. Unsori fricţionale 13
4. Unsori de dispersiune 13
5. Unsorile de îngroşare şi etanşeizare 13
6. Unsori diverse 13

Cap. II. **Noţiuni generale despre paliere** 15

1. Paliere de alunecare 16
2. Paliere de rostogolire sau paliere cu rulmenţi . 25
3. Angrenaje hipoidale conice 27
4. Roţi dinţate 28

Dispozitive de ungere ale sistemului „ungere întreruptă“ 28

Dispozitive de ungere ale sistemului „ungere cotinuă sau abundentă“ 31

Cap. III. **Frecarea şi ungerea** 35

1. Definiţia frecării 35
2. Teoria hidrodinamică a ungerii 40
3. Onctuozitatea sau puterea de ungere 45

Cap. IV. **Structura unsorilor consistente**

I. Generalităţi 54

II. Principalii componenţi ai unsorilor consistente . . . 56

III. Structura unsorilor conţinând hidrocarburi solide sau substanţe ceroase drept component solid 58

IV. Structura unsorilor conţinând săpunuri drept component solid 59

Scanned with OKEN Scanner

1. Unsorile pe bază de săpunuri hidrofile (metale alcaline) 60
2. Structura unsorilor pe bază de săpunuri hidrofobe 65
3. Structura unsorilor emulsionate 69

Cap. V. **Materii prime**

A) Grăsimi şi uleiuri vegetale 72
1. Proprietăţi generale ale acizilor graşi 73
2. Grăsimi animale 80
3. Uleiurile vegetale 85
Tabelele I şi II Constante pentru uleiuri şi grăsimi . 96
B) Acizi naftenici, colofoniu şi parafină oxidată . . 100
C) Ceruri 107
Tabela III Constante ceruri 111
D) Vaselina 111
E) Uleiurile minerale 111
Tabela IV Constituenţii uleiurilor 130
Tabela V Constantele uleiurilor 141
F) Materii anorganice 143
G) Metode de analiză 152
1. Caracteristice organoleptice 153
2. Comportarea faţă de solvenţi 154
3. Determinări fizice 154
4. Determinarea constantelor chimice 166

Cap. VI. **Aparatura**

Generalităţi 173

A) Aparatura pentru fabricarea unsorilor consistente 174
B) Instalaţii pentru fabricarea unsorilor consistente . 194
1. Descrierea unei instalaţii pentru fabricarea unsorilor consistente 195
2. Instalaţie de fabricaţie continuă a unsorilor consistente 199

Cap. VII. **Fabricaţia unsorilor consistente** 201

I. Fabricaţia unsorilor antifricţionale 202
A) Fabricaţia unsorilor de calciu 202
1. Reacţiile specifice 203
Tabela VI Substanţe alcaline pentru saponificare . . 204
2. Vitesa reacţiilor 204

Scanned with OKEN Scanner

3. Factorii care influenţează caracteristicele unsorilor de calciu 205

Tabela VII Specificaţia uleiurilor pentru staufere după VROOM 207

4. Mersul fabricaţiei 215

Principalele tipuri de unsori de calciu 221

1. Unsori de căruţe 221
2. Unsori de staufere 223
3. Solidoluri 231
4. Unsori de calciu pentru presiuni şi încărcături mari 235
5. Unsori de calciu speciale 237
6. Solidoluri emulsionate 239
7. Fabricarea săpunului de calciu prin dublă descompunere 243

Unsori de bariu 244

B) Fabricaţia unsorilor de sodiu 246

1. Generalităţi 246
2. Săpunul de sodiu, reacţii specifice 248

Tabela VIII Solubilităţile săpunurilor de sodiu ale acizilor graşi 253

3. Factorii care influenţează caracteristicele unsorii de sodiu 253
4. Mersul fabricaţiei unsorilor de sodiu 259
5. Tipuri de unsori de sodiu 261

Tabela IX Compoziţia unsorilor pentru rulmenţi . . 263

C) Unsori pe bază de săpun de potasiu 275

D) Unsori pe bază de săpun de metale uşoare . . . 275

1. Prepararea oleaţilor 276
2. Prepararea stearatului de aluminiu 278
3. Factorii influenţând caracteristicele unsorilor pe bază de stearat de aluminiu 279

E) Unsori pe bază de metale grele 283

F) Unsori consistente activate 285

Prepararea unsorilor activate 286

Prepararea unsorilor pentru presiune înaltă . . . 287

Scanned with OKEN Scanner

G) Diverse unsori 291
H) Unsori pe bază de amestecuri de uleiuri minerale cu hidrocarburi solide 292
II. Unsori de protecție 295
III. Unsori fricționale sau unsori de adeziune . . . 304
IV. Uleiuri și unsori de dispersiune 306
V. Unsori de îngroșare și etanșare 315

Cap. VIII. **Proprietățile unsorilor consistente** 318

A) Unsorile antifricționale 318
a) Consistența și penetrația 319
b) Caracteristice reologice 324
c) Frecarea interioară a unsorilor consistente . . 327
d) Echivalentul mecanic al frecării interioare . . 328
e) Stabilitatea mecanică a unsorilor. Determinarea proprietăților mecanice 331
f) Proprietățile fizice ale unsorilor consistente . 336

Tabela XI . . . . . , 343

g) Proprietățile chimice și determinarea lor . . 347
Analiza compoziției unsorilor consistente . . . 351
B) Proprietățile unsorilor de protecție 362
a) Capacitatea de protecție 362
b) Determinarea rezistenței la difuzie a agenților corozivi . . . . . , , 364
c) Aderența . . . . . , 367
d) Rezistența la temperaturi joase 369
e) Stabilitatea chimică 369
f) Stabilitatea coloidală 370
g) Capacitatea de neutralizare 371
h) Determinări fizico-chimice 372

Cap. IX. **Practica ungerii** . . . . . , 377

Cap. X. **Securitatea și igiena muncii** 384

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

Cărți

D. S. Velikovski : Unsorile consistente, proprietăți și introduceri în tehnologia lor, Moscova 1945

G. Alexeev : Utilajul industriilor de extragere a grăsimilor, Moscova 1946

Bailey : Industrial Oil and Fat Products, 1945

V. Cerchez : Tehnologia petrolului, 1948

S. Constantinescu : Considerațiuni teoretice și practice asupra procesului de ungere a mecanismelor, 1936

Hilditch : Huiles et graisses, 1948

Holde : Kohlenwasserstofföle und Fette, 1936

E. H. Kadmer : Schmierstoffe und Maschinenschmierung, 1941

Kasatkin : Procesele și aparatele din industria chimică, Moscova

Directive asupra purificării și regenerării grăsimilor pentru izolare și ungere, Moscova

F. I. Kasatkin : Fabricarea săpunului și a surogatelor produselor de sodă prin metodele cele mai simple, Moscova

Kau și Cosiakin : Regenerarea uleiurilor, Moscova 1948

Klemgard : Lubricating greases, 1937

J. Lewkowitsch : Huiles et graisses I, Paris 1929

Lunge-Berl : Untersuchungsmethoden

W. Maass : Die Fabrikation der Konsistenten Fette, 1940

Martinet : Le graissage des maschines, 1946

Mangrané : Analyses des huiles et graisses, 1923

L. Meunier : Chimie des colloides

Miheevski : Răşinile şi prepararea lor, Moscova

F. Wittka : Gewinnung der höcheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, 1940

Woog și Fratani : Onctuosité, Epilamens, Microlamens et fabrication hyperonctueuse, Paris 1945

J. Swoboda : Technologie der Technischen Öle und Fette, 1931

Reviste

D. S. Velikovski, Lukaşevici și Borchevskaia : Melting point of solid greases, Refiner 1939

Boner : The manufacturing of lubricating greases, Refiner 1949, Martie, Aprilie, Mai

Heddick : Freeman Journal Lubrication, Refiner 1939

Kiropoulos : Experimental studies on non-fluid lubrication, Refiner 1936 și 1939

W. Maass : Die Fabrikation der Konsistenten Fette, Petroleum, 1930

Macley : The Science of Petroleum, vol. 4

Wieland : Die charakteristischen Merkmale der Bitumenemulsionen mit wasser-unlöslichen Emulgatoren, Bitumen 1932

Wolf : Hypoid-Lubricant Requirement, Refiner 1939

Scanned with OKEN Scanner